



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Josef Kučera

Růst nanočástic v kapalném prostředí technikou magnetronového naprašování

Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Yurii Yakovlev, Ph.D.**

Studijní program: Fyzika [B1701], bakalářské

Studijní obor: Obecná fyzika [1701R026], bakalářské

Praha 2024

Poděkování:

Uctivě děkuji paní profesorce Ivě Matolínové za seznámení s vedoucím této bakalářské práce i za pomoc při jejích finálních úpravách a děkuji vedoucímu mé bakalářské práce Yuriiovi Yakovlevovi za vymyšlení tématu této bakalářské práce, vzorné vedení i za mnohé podnětné rady o životě, vesmíru a vůbec.

Dále děkuji Yevhenii Lobko za pomoc s měřením na DLS a za pomoc s interpretací výsledků z měření. Jaroslavě Novákové pak děkuji za pomoc s měřením na TEMu a EDX.

Děkuji panu profesorovi Vladimíru Matolínovi, že mě seznámil s paní profesorkou Ivou Matolínovou.

Děkuji též panu Ondřeji Kyliánovi, že mi doporučil poptat se na téma bakalářské práce na Katedře fyziky povrchů a plazmatu.

Děkuji panu profesorovi Petru Chvostovi a panu Artemu Ryabovovi, že mě naučili většímu řádu v myšlení i ve vyjadřování.

Děkuji panu Dušanovi Pokornému, že mi dával individuální termíny zkoušek z analýzy a díky němuž jsem udělal 4 z 5 analýz.

Děkuji panu profesorovi Milanu Pokornému, že jsem s jeho pomocí sepsal 90 stránek zápisů (Jak na matematickou analýzu 4) a že jsem u něj dodělal poslední analýzu.

Děkuji panu Lukáši Krumpovi, že mi pomohl s rozkládáním ročníku, když jsem to potřeboval. Též děkuji za jeho konzultace stran matematické analýzy 3.

Děkuji panu profesorovi Josefu Málkovi, panu Petru Gabrielovi a panu Michalu Žákovi, že jsou pozitivní sluníčka a jejich úsměv mi vždy dokáže rozjasnit den.

Děkuji panu profesorovi Petru Malému, že mi dal za 1 z předmětu Elektřina a magnetismus (jedna z mých mála jedniček na MFF).

Děkuji panu Tomáši Mančalovi, že mi umožnil složit zkoušku z Úvodu do kvantové teorie o rok později v rámci rozloženého ročníku.

Děkuji panu profesorovi Tomáši Davídkovi, že se mnou měl trpělivost při přednáškách i zkoušce z Jaderné fyziky.

Děkuji panu Otakaru Svítkovi, že mě pořádně prozkoušel z předmětu Speciální teorie relativity a posléze uznal, že ač rozmístěny chaoticky, opravdu v hlavě znalosti mám.

Děkuji panu Stanislavu Danišovi za jeho zábavné přednášky i podnětné rady k zefektivnění mého studia.

Děkuji panu profesorovi Jiřímu Podolskému, že jest na všechny studenty tak hodný a že šíří pozitivní energii.

Děkuji panu profesorovi Janu Francovi, že mi uzpůsobil zkoušku z Optiky, když jsem si ošklivě poranil palec na pravé ruce.

Děkuji panu Daliboru Šmídovi, že dokázal přežít tři semestry mých vtípků a ještě na ně s grácií odpovídati.

Děkuji paní Anně Kucharské, že mi sestavila funkční diagnostiku a děkuji též panu proděkanovi pro studijní záležitosti Michalu Kulichovi, že mi umožnil opakované rozložení ročníku. Zároveň děkuji i milému osazenstvu na studijním oddělení, kde mi vždy bylo pomoheno s dotazy i prosbami. Jmenovitě děkuji paní Heleně Kisvetrové, která mi znovu otevřela v sisu kolonku odevzdání bakalářské práce, když jsem zapomněl odevzdat její abstrakt.

Děkuji panu Ivu Křivkovi, který se nade mnou smíloval v mém prvním zkouškovém období a nevypadl jsem tak z MFF hned v prvním semestru.

Děkuji panu proděkanovi pro propagaci Martinu Vlachovi, že mě motivoval svými slovy na Albeři: „Kdokoliv, kdo opravdu chce udělat Matfyz, tak ho udělá!“

A též velice děkuji paní Anně Fučíkové, která mě svou drsnou (leč upřímnou) kritikou motivovala k práci na sobě samém a dodala mi odhodlání nepolevit ve svém studiu.

Děkuji i všem dalším vyučujícím, se kterými jsem měl tu čest a jejichž jméno zde není uvedeno explicitně.

Děkuji Johance Dalíkové, že mě po většinu mého dlouhého bakalářského studia (4 ze 6 let) doprovázela jakožto má nejlepší kamarádka.

Dále děkuji Hoangovi Le Minhovi, že jest mým nejlepším kamarádem už od první třídy základní školy.

Děkuji Milanu Vránovi, že mi pomáhal s výpočty v rámci předmětů Elektřina a magnetismus a Klasická elektrodynamika.

Děkuji též Přemyslu Balážovi a Filipu Nickovi, že mě zmínili v poděkování své bakalářské práce.

Děkuji všem dalším inspirujícím spolužákům a spolužačkám, které jsem potkal napříč všemi kolektivy, kterými jsem v rámci svého studia prošel.

A nakonec děkuji svým rodičům, že se mnou měli trpělivost v mých lepších i horších časech, vždy tu pro mě byli a vždy mě podporovali.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 8. 5. 2024

podpis

Handwritten signature of Josef Kučera in blue ink.

Název práce: *Růst nanočástic v kapalném prostředí technikou magnetronového naprašování*

Autor: *Josef Kučera*

Katedra / Ústav: *Katedra fyziky povrchů a plazmatu*

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Yurii Yakovlev, Ph.D., *Katedra fyziky povrchů a plazmatu*

Abstrakt:

Tato práce zkoumá přípravu nanočástic platiny a platino-rutheniové slitiny pomocí metody magnetronového naprašování na kapalný substrát. Jako použitý kapalný substrát byl zvolen polypropylenglykol se třemi různými molekulárními hmotnostmi 425, 1000 a 4000. U těchto substrátů bylo prozkoumáno, jak jejich rozdílná viskozita ovlivňuje velikost a morfologii nanočástic připravených v magnetronu. Pro určení velikosti nanočástic byly využity metody dynamického rozptylu světla a transmisní elektronové mikroskopie. Dále byla prozkoumána katalytická aktivita vytvořených nanočástic v alkalickém prostředí pomocí techniky rotační diskové elektrody.

Klíčová slova: Nanočástice, magnetronové naprašování, polypropylenglykol, vodíkové palivové články, elektrolyzéry vody, vodíkové redoxní reakce.

Title: *Growth of nanoparticles in liquid medium using magnetron sputtering technique*

Author: *Josef Kučera*

Department: *Department of Surface and Plasma Science*

Supervisor: Mgr. Yurii Yakovlev, Ph.D., Department of Surface and Plasma Science

Abstract:

This thesis investigates the preparation of platinum and platinum-ruthenium alloy nanoparticles using magnetron sputtering method on a liquid substrate. Polypropylene glycol with three different molecular weights of 425, 1000, and 4000 was chosen as the liquid substrate. The influence of the different viscosities of these substrates on the size and morphology of the nanoparticles produced in the magnetron was investigated. Dynamic light scattering and transmission electron microscopy methods were used to determine the size of the nanoparticles. Furthermore, the catalytic activity of the produced nanoparticles in an alkaline environment was investigated using the rotating disk electrode technique.

Keywords: Nanoparticles, Magnetron Sputtering, Polypropylene glycol, Hydrogen Fuel Cells, Water Electrolyzers, Hydrogen oxidation/reduction reactions.

Obsah

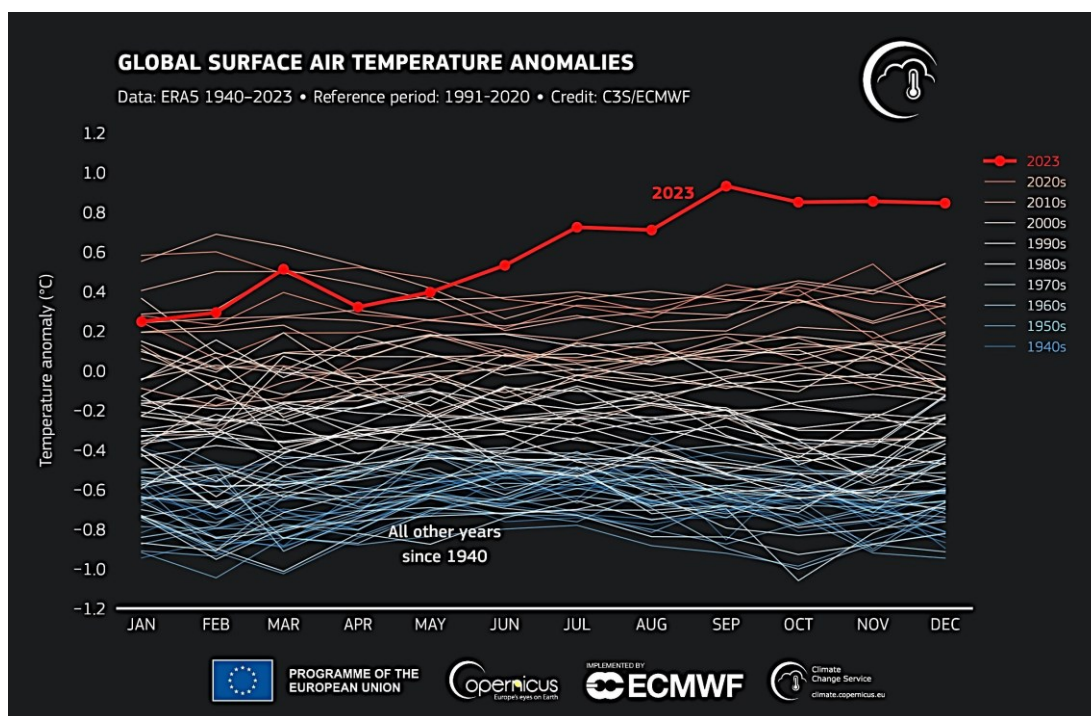
1	Úvod	1
1.1	Klimatická změna a význam obnovitelných zdrojů energie	1
1.2	Vodíkové palivové články a elektrolyzéry vody.....	2
1.3	Alkalické vodíkové palivové články a elektrolyzéry	3
1.4	Metody přípravy nanočástic	5
2	Použité metody studia	9
2.1	Magnetronové naprašování	9
2.2	Technika rotační diskové elektrody (RDE).....	12
2.3	Dynamický rozptyl světla (DLS)	17
2.4	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	21
2.5	Energeticky dispersní rentgenová spektroskopie (EDX)	23
3	Příprava měření	25
3.1	Příprava vzorků	25
3.2	Čištění vzorků	28
3.3	Příprava měření vzorků	29
4	Výsledky měření a jejich diskuse	31
4.1	Vliv molekulární hmotnosti oligomerního substrátu na růst NČ	31
4.2	Měření nanočástic pomocí RDE a diskuse katalytické aktivity.....	33
4.3	Charakterizace vzorků pomocí DLS	37
4.4	Charakterizace vzorků pomocí TEM	41
4.5	Diskuse morfologie připravených nanočástic	43
4.6	Charakterizace vzorků pomocí EDX	45
	Závěr	46
	Seznam použité literatury	47
	Seznam tabulek	51
	Seznam použitých zkratk	52
	Seznam obrázků	53

1 Úvod

1.1 Klimatická změna a význam obnovitelných zdrojů energie

Už v roce 2008 vydala Evropská komise zprávu o závažnosti změny klimatu a o výzvách, které lidstvo čekají v jejím důsledku [1]. Změna klimatu se totiž neprojevuje jen ve změně životního prostředí. Přímou, či nepřímou ovlivňuje životy milionů lidí i celosvětové hospodářství.

To, že ke změně klimatu opravdu dochází, ukazuje například i fakt, že rok 2023 byl v celosvětovém průměru nejteplejším rokem od začátku měření programu Copernicus a celosvětová teplota byla v průměru o 1,45°C teplejší než v době před průmyslovou revolucí (**Obrázek 1**) [2].



Obrázek 1: Porovnání měsíčních tepelných anomálií v průběhu let 1940-2023 oproti tepelnému průměru z období 1991-2020, přejato z [3]

Navíc tento nárůst teploty koreluje s nárůstem koncentrace skleníkových plynů v atmosféře, především oxidu uhličitého (CO₂) a metanu (CH₄) [4], [5]. Zpráva Mezinárodního panelu pro změnu klimatu (IPCC) z roku 2014 uvádí, že v roce 2010 představovalo spalování fosilních paliv (uhlí, plynu a ropy) minimálně 60% celosvětové produkce skleníkových plynů ([6], str. 122).

Kromě měřitelného negativního vlivu spalování fosilních paliv na klimatickou situaci mají fosilní paliva ještě další nevýhodu. Řadíme je mezi tzv. neobnovitelné zdroje energie. Celosvětové zásoby fosilních paliv ubývají a jejich těžba je stále náročnější a jejich cena tak neustále roste.

Zde přicházejí ke slovu obnovitelné zdroje energie a elektrárny, které je zpracovávají, jako například solární, větrné, příbojové či geotermální elektrárny.

1.2 Vodíkové palivové články a elektrolyzéry vody

Navzdory nesporným výhodám mají obnovitelné zdroje energie jednu klíčovou nevýhodu, v důsledku níž není možné jimi v současné době plně nahradit fosilní paliva. Touto nevýhodou je nemožnost či velice limitovaná regulace elektrického výkonu, který dodávají do sítě.

Například solární elektrárny produkují energii jen ve dne, navíc se jejich efektivita drasticky sníží, pokud se vyskytne oblačnost. Podobná je situace i u větrných elektráren, kdy v některé dny intenzita větru bývá dostatečná, někdy dokonce příliš vysoká a jindy nastává bezvětří.

Ke geotermálním elektrárnám nebo k velkým vodním zdrojům zase nemají přístup geograficky nevýhodně položené státy.

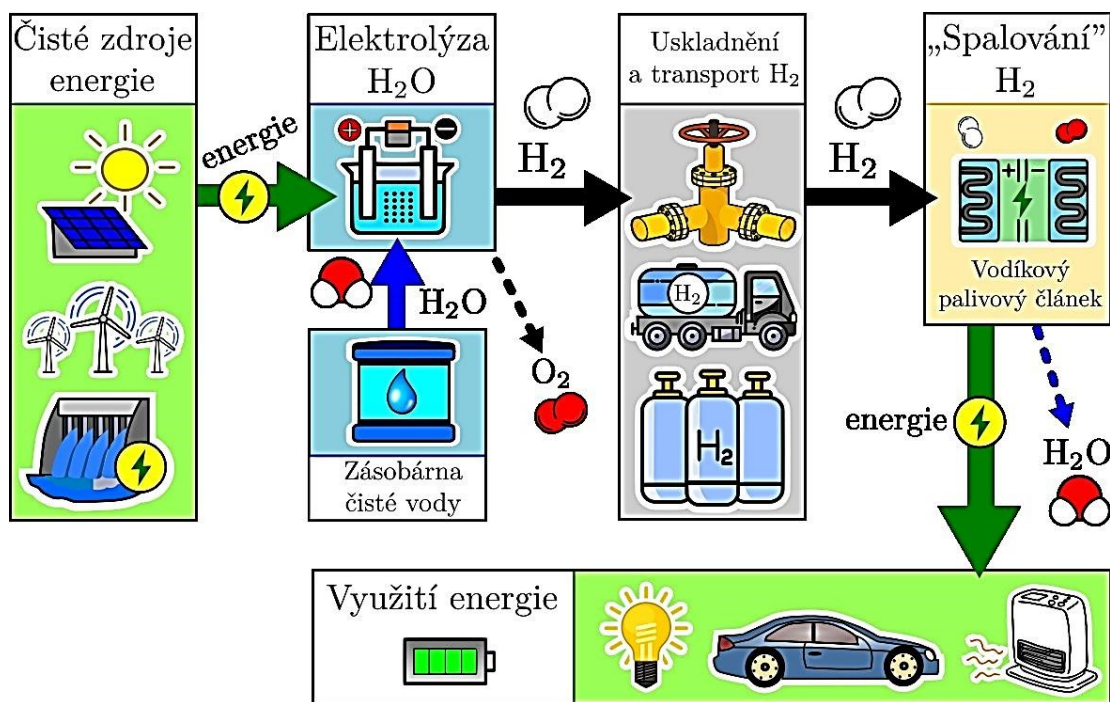
Z těchto výše zmíněných důvodů by nebylo možné převést všechny elektrárny energetické sítě na čistě obnovitelné zdroje energie.

I proto se pozornost bádání ubírá ke zkoumání vodních elektrolyzérů a vodíkových palivových článků, které nabízejí možnost, jak tyto energetické výkyvy kompenzovat pomocí vodíkového cyklu. Ve chvílích, kdy elektrárna pracující s obnovitelnými zdroji produkuje nadbytek energie, se tato energie využívá na elektrolyzu vody pro výrobu vodíku. Ten pak může být uskladněn, transportován a spotřebován v době, kdy je elektrické energie nedostatek (*Obrázek 2*).

Vodík se může spotřebovat a přeměnit na tepelnou energii spalováním [7]:



Případně se dá chemická energie vodíku přeměnit přímo na elektrickou energii pomocí vodíkového palivového článku. Toto je termodynamicky efektivnější varianta.



Obrázek 2: Schéma využití vodíku pro distribuci energie od elektráren ke spotřebitelům

U vodíkových palivových článků se termodynamická efektivita zpětné konverze energie z vodíku pohybuje až okolo 82% [8].

Využívání elektrolyzérů pro rozklad vody umožňuje přeměnit elektrickou energii produkovanou pomocí čistých zdrojů energie na chemickou energii vodíku s efektivitou přeměny 60 až 80% [9].

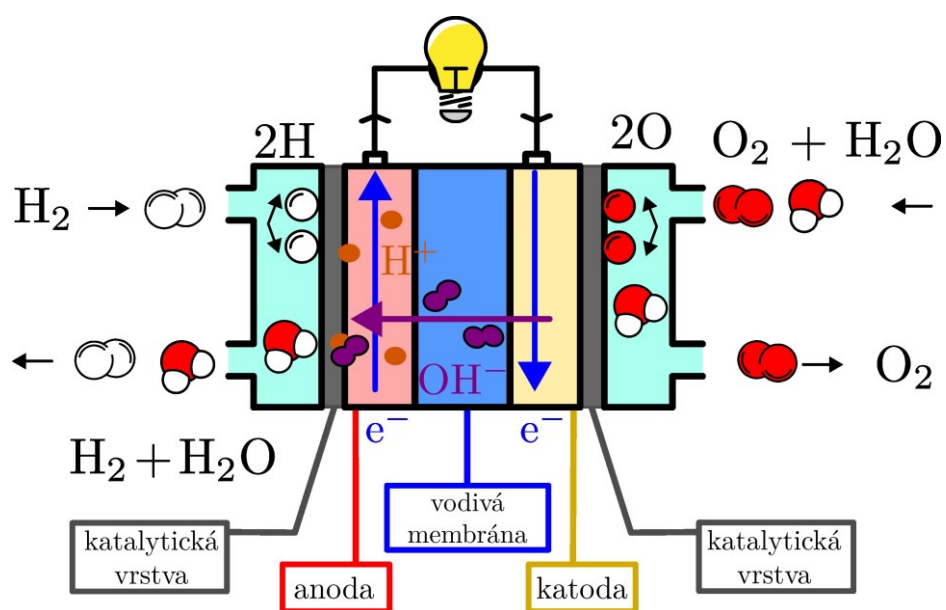
Co se týče přepravy, vodík je schopen na jednotku hmotnosti přenášet až 2,5 krát více energie než metan a až 3 krát více energie než nafta [10].

1.3 Alkalické vodíkové palivové články a elektrolyzéry

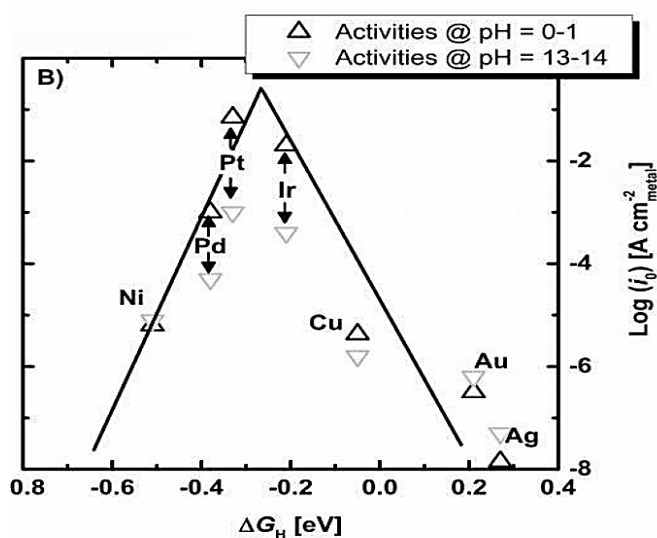
V současné době je hlavní technologie elektrochemické výroby a spotřeby vodíku založená na kyselých elektrolyzerech vody a kyselých vodíkových palivových člancích. Tato zařízení vykazují vysokou úroveň výkonu a odolnosti, rychlé spouštění/vypnutí etc. [11]. Nicméně takové systémy vyžadují velké množství (0,5-1 mg.cm⁻²) katalyzátorů na bázi kovů platinové skupiny (PGM), zejména

pro pomalé reakce oxidace/redukce kyslíku (OER/ORR). Další nevýhodou je koroze elektrodových materiálů, což omezuje počet vhodných materiálů [12].

Na druhou stranu přechod k alkalickým palivovým článkům (**Obrázek 3**) přináší výhody mnohem větší aktivity v rámci reakcí OER/ORR, stejně jako pasivaci běžných elektrodových materiálů [13], což by mohlo tuto technologii učinit mnohem dostupnější a vhodnější pro široké rozšíření na trhu. Nicméně reakce produkce/oxidace vodíku (HER/HOR) jsou o dva řády pomalejší (**Obrázek 4**) a vyžadují tak využití katalyzátoru s vysokou aktivitou.



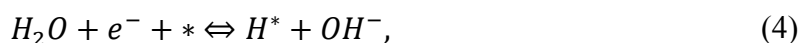
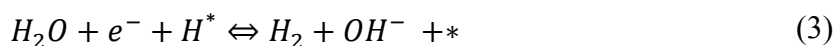
Obrázek 3: Alkalický vodíkový palivový článek



Obrázek 4: Experimentální sopečný graf pro HER, přejato z [14]

Výše uvedený logaritmický graf (*Obrázek 4*) dává do souvislosti jednotlivé prvky vzácných kovů s jejich katalytickou aktivitou určenou jako velikost hustoty výměnného proudu j_0 (někdy značeného též jako I_0) v závislosti na volné energii pro adsorpci vodíku ΔG_H .

Dosud nejaktivnějším známým katalyzátorem HER/HOR reakcí jsou slitiny platiny a ruthenia, prokazují svou vysokou aktivitu díky takzvanému bifunkčnímu mechanismu [15]. V takovém mechanismu aktivní místa Pt usnadňují rozklad vodíku (Tafelův krok), zatímco místa Ru poskytují skupiny OH k dokončení reakcí (Volmerův a Heyrovského kroky):



kde $*$ jsou aktivní místa, H^* je adsorbovaný vodík a zkoumané přechody jsou přechody Tafel (2) – Volmerův (4) a Heyrovského (3) – Volmerův (4).

Katalytická aktivita vhodných materiálů se dá dále navýšit zapojením co největšího počtu povrchových atomů do chemických reakcí, k čemuž se nejlépe hodí nanočástice o průměru jednotek nanometrů.

1.4 Metody přípravy nanočástic

Škálováním jakéhokoliv objektu, jeho povrch narůstá pouze kvadraticky úměrně vůči jeho objemu, který narůstá kubicky úměrně. Z tohoto hlediska mají nanočástice (NČ) velký poměr povrchových atomů oproti vnitřním objemovým atomům, což jim dodává zajímavé fyzikální i chemické vlastnosti oproti materiálům makroskopických rozměrů.

A jelikož vlastnosti NČ závisejí na jejich velikosti, na prostorovém rozptýlení, na tvaru i na chemickém složení, je nesmírně důležité, abychom dokázali tyto parametry kontrolovat a ovlivňovat.

K dnešnímu dni je známo mnoho různých metod přípravy NČ. Obecně mohou být rozděleny do 3 kategorií ([16], str. 12):

- Fyzikální metody
- Chemické metody
- Biologické metody

Fyzikální metody pracují převážně s přístupem shora-dolů (top-down). Tedy pro experiment se využije makroskopický materiálový vzorek, který je posléze obráběn působením světla, tepla, iontovým bombardováním, etc.

Příkladem takového postupu je například fyzikální depozice z plynné fáze (angl. Physical Vapour Deposition, PVD), pomocí níž lze z makroskopického materiálu jeho vypařováním ve vakuu připravit nanočástice. Do této skupiny patří i metoda magnetronového naprašování ([16], str. 13).

Výhodou fyzikálních metod je, že jsou čisté. Nevznikají při nich vedlejší chemické produkty a není potřeba rozpouštědel, která mohou kontaminovat výsledné nanočástice [17].

Hlavními nevýhodami fyzikálních metod je, že produkce nanočástic je poměrně nízká a drahá. Často je potřeba využít velkého množství energie a též materiálové ztráty jsou vysoké [18].

Chemické metody většinou pracují s přístupem zdola-nahoru (bottom-up). Tedy vychází se z rozpuštěných atomárních či molekulárních prekurzorů, které se nechají v rámci kontrolovaných podmínek narůst do nanočástic ([16], str. 12).

Výhodou chemických metod je, že mohou relativně levně produkovat velké množství nanočástic [18].

Mezi hlavní nevýhody chemických metod patří potřeba používat rozpouštědel v rámci produkce NČ, od nichž je potřeba vzorek očistit a někdy též vznikají nežádoucí, potenciálně škodlivé, vedlejší produkty reakce [18].

Biologické metody zahrnují využívání živých organismů pro produkci NČ. Jedná se především o viry, bakterie, kvasinky nebo rostliny [18]. Tento typ metod je zde uveden pouze pro úplnost, tato práce se jimi nebude dále zabývat.

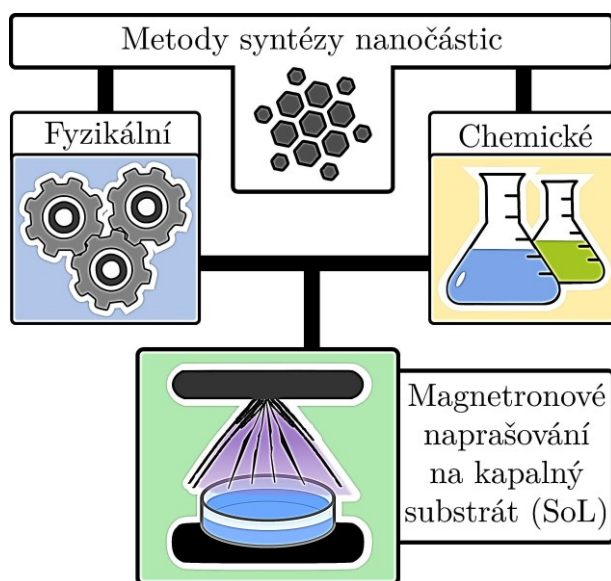
Metoda magnetronového naprašování je velice versatilní tradiční fyzikální metodou, při níž z makroskopického kovu (terče) lze iontovým bombardováním vyrazit z povrchu jednotlivé atomy materiálu a nadeponovat je na povrch cílového vzorku ([16], str. 13).

Mezi největší výhody této metody patří možnost pevně kontrolovat chemické složení výsledného produktu pomocí využití vícera naprašovacích terčů najednou a nastavením pracovní (naprašovací) atmosféry.

Metoda magnetronového naprašování na pevný substrát je dlouho známou (experimenty už v 50. letech minulého století) [19] a průmyslově široce využívanou k vytváření povrchových filmů pro materiály s využitím například v optice či elektronice ([16], str. 13), avšak její využití pro vytváření nanočástic je omezené.

Teprve v roce 1996 se poprvé začalo s naprašováním na kapalný substrát. Větší množství článků zkoumajících toto experimentální uspořádání začalo vznikat až teprve od roku 2010 ([16], str. 11). I přesto zůstává tato oblast poměrně málo prozkoumaná. Do září roku 2021 vzniklo pouze necelých 140 článků na toto téma ([16], str. 11).

Výhodou magnetronového naprašování na kapalný substrát je, že ve vhodném kapalném substrátu deponovaný materiál vytváří místo filmů nanočástice, které mohou v substrátu růst metodou zdola-nahoru. Toto představuje velice efektivní metodu kombinující fyzikální a chemický přístup výroby nanočástic (**Obrázek 5**).



Obrázek 5: Charakterizace magnetronového naprašování z hlediska metod syntézy nanočástic

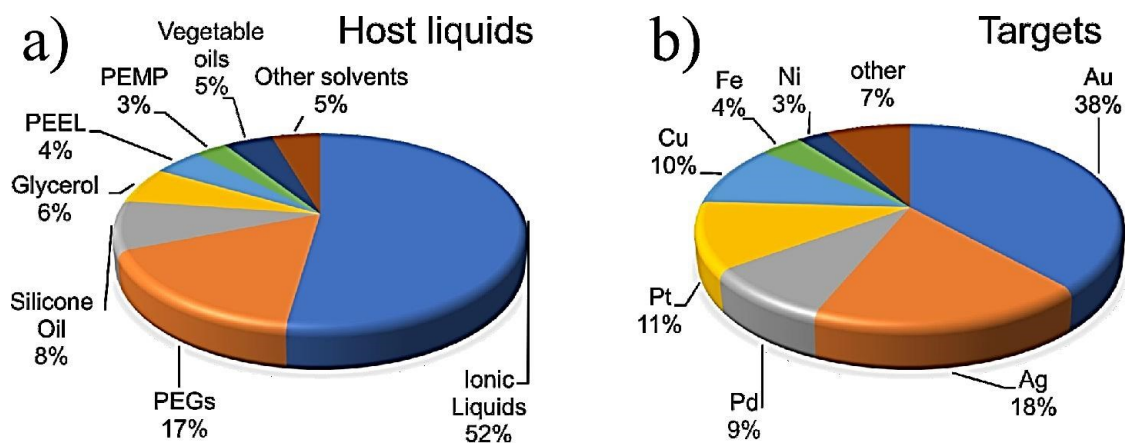
V této práci byly zvoleny terče z platiny a ruthenia pro vysokou katalytickou aktivitu těchto prvků.

Jako použitý kapalný substrát byl zvolen polypropylenglykol (PPG) se třemi různými molekulárními hmotnostmi 425, 1000 a 4000.

Důvodem, proč byl jako kapalný substrát vybrán právě PPG, je, že pomocí změny molekulární hmotnosti se dá zvýšit nebo snížit jeho viskozita, zatímco jeho chemické složení zůstane nezměněné. To umožňuje zkoumat přímý vliv viskozity substrátu na růst nanočástic. PPG je též velice bezpečná látka pro opakované používání, není toxická ani žíravá a je bezpečná i pro životní prostředí (podle 2012 OSHA Hazard Communication Standard).

A další výhodou je, že k čištění nanočástic od substrátu lze využít obyčejné destilované vody.

To dává substrátu PPG výhodu oproti ostatním substrátům zkoumaným v jiných vědeckých pracích. Přehled použitých substrátů i terčů pro magnetronové naprašování na kapalný substrát (SoL) z roku 2021 shrnuje **Obrázek 6**:



Obrázek 6: Porovnání vědeckých publikací o SoL (a) z hlediska použitého kapalného substrátu, (b) z hlediska materiálu terče; *přejato z ([16], str. 25)*

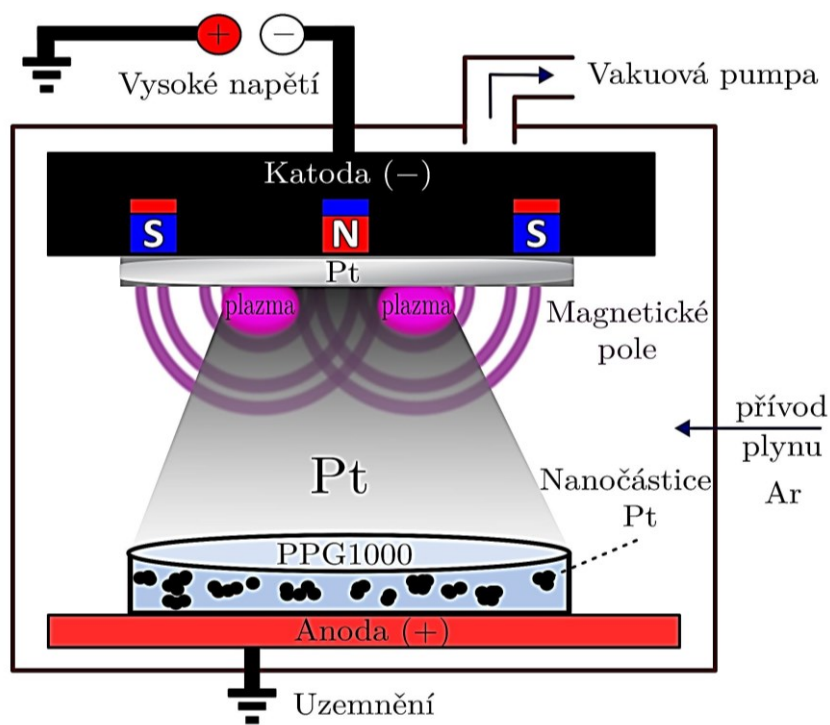
Můžeme nahlédnout, že naprašování na látku PPG rozhodně není řádně prozkoumané. I proto se tato práce zaměřila na syntézu nanočástic platiny a platiny-ruthenia v PPG. Dalším cílem pak bylo prozkoumat jejich katalytické, chemické a fyzikální vlastnosti.

2 Použité metody studia

2.1 Magnetronové naprašování

Klíčovou metodou pro přípravu nanočástic v této práci je magnetronové naprašování.

Princip magnetronového naprašování ukazuje **Obrázek 7**. Magnetronové naprašování se provádí ve vakuové komoře vybavené magnetronovou naprašovací hlavou. Magnetronová hlava usnadňuje naprašování vodivého materiálu (terče). V rámci této práce jsou cílovým materiálem chemicky čisté (99,99%) kovové terče o průměru 2“ a tloušťce 2 mm z materiálů Pt a Ru.

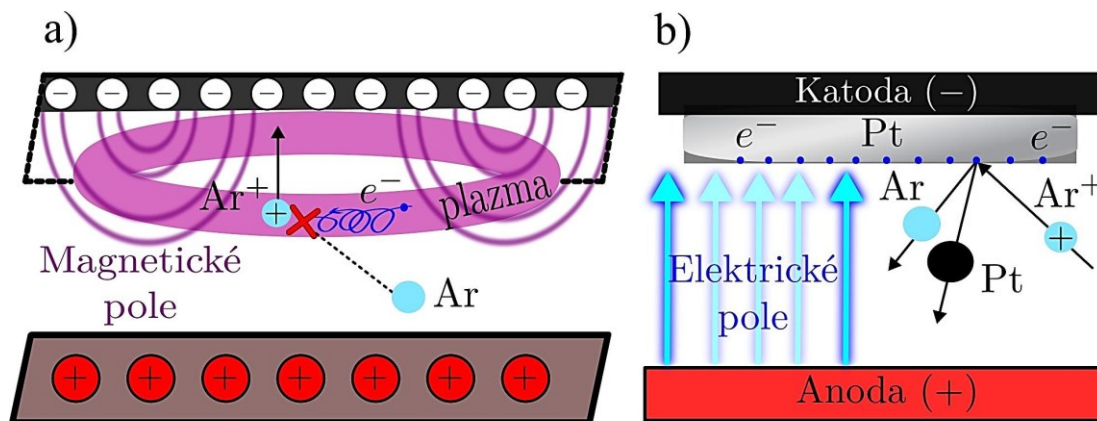


Obrázek 7: Princip magnetronového naprašování Pt

Na magnetronovou hlavu je přivedeno vysoké napětí 300-500 V umožňující ionizaci atomů pracovního plynu (vysoce čistý 99,9999% Ar) a jejich zrychlení směrem k povrchu terče.

Působením magnetického pole se prodlouží střední dráha elektronů e^- a zvýší se tak pravděpodobnost ionizace použitého plynu (Ar). Volný elektron se může účastnit ionizace dalších atomů Ar. Vzniká tak argonové (kationtové) plazma, viz. **Obrázek 8a**.

Kationty Ar^+ jsou na rozdíl od atomů Ar ovlivňované elektrickým polem, které je urychluje směrem ke katodě. Na katodě je umístěný makroskopický platinový terč, do jehož povrchu kationty Ar^+ narážejí, přičemž z něj vyrážejí atomy materiálu, v našem případě platiny. Tento děj znázorňuje **Obrázek 8b**.

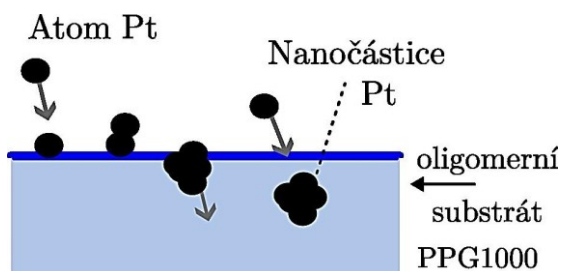


Obrázek 8: (a) Vznik magnetronového plazmatu, (b) Princip vyrážení atomů Pt z povrchu terče

Atomy deponovaného materiálu dále dosedají na povrch použitého substrátu, kde se shromažďují a s postupem času se spojují do nanočástic formujících tenkou vrstvu.

2.1.1 Vliv vlastností substrátu na růst vzorku

U kapalného substrátu, v našem případě PPG, se předpokládá, že se magnetronem deponované atomy formují do podoby nanočástic. Základní experimentální teorie je následující ([16], str. 28-30): S postupujícím časem na povrchu kapalného oligomerního substrátu narostou nanočástice do takové velikosti, že budou příliš těžké, než aby je udrželo povrchové napětí oligomeru na povrchu, a tudíž klesnou dolů do roztoku. Pokud se tak stane, povrch se na daném místě uvolní pro růst nové NČ. Tento proces vizualizuje **Obrázek 9**.



Obrázek 9: Předpokládaný růst nanočástic Pt při použití kapalného substrátu

Tuto myšlenku jsme museli posléze ověřit experimentálně.

Z hlediska vlastností použitého substrátu průběh experimentu ovlivňují především 2 hlavní vlastnosti dané kapaliny ([16], str. 25-26) :

- Parciální tlak páry ve vakuu
- Viskosita použité kapaliny

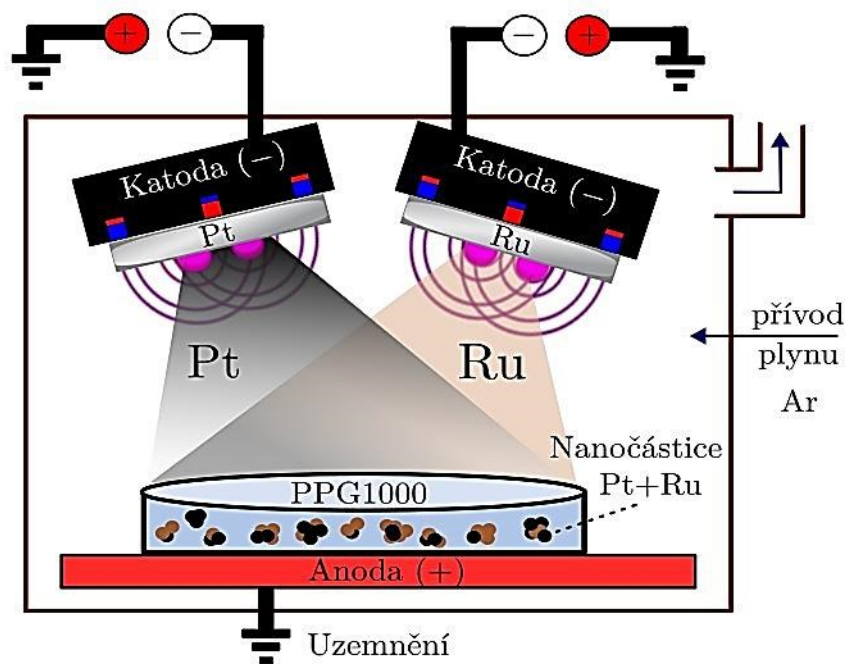
Třetím významným faktorem, který ovlivňuje růst nanočástic, je pak výkon naprašování nastavený na magnetronu, který přímo ovlivňuje intenzitu naprašování z magnetronové hlavy ([16], str. 21).

Před magnetronovým naprašováním je potřeba v komoře dosáhnout tlaku okolo 10^{-4} Pa. Proto je kriticky důležité, aby kapalina použitá jako substrát měla nízký parciální tlak par.

Pro ověření skutečnosti, jak viskosita použité kapaliny ovlivňuje růst i velikost nanočástic, je důležité zachovat stejné parametry naprašování, jako je výkon magnetronu, vzdálenost terče od substrátu a pracovní tlak. Pokud je viskosita použitého substrátu nízká, nanočástice vytvořené na povrchu kapaliny dostatečně rychle dispergují do roztoku. Naopak, pro substrát s vysokou viskositou dochází ke koagulaci částic na povrchu v důsledku pomalé disperse do roztoku, což může vést až k vytvoření povrchového filmu ([16], str. 29-30).

2.1.2 Příprava slitiny Pt-Ru

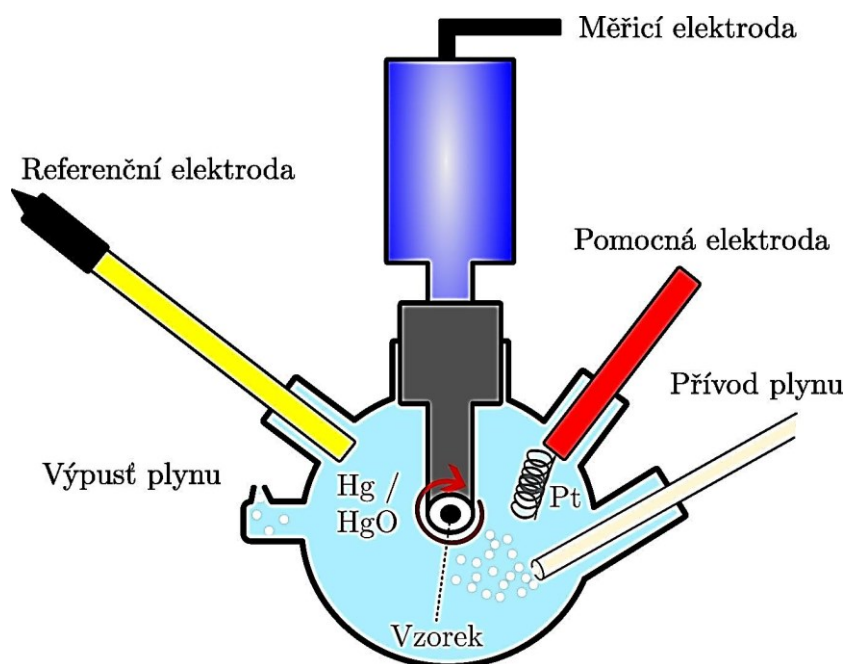
Metoda magnetronového naprašování umožňuje vytvářet i nanočásticové kovové slitiny. *Obrázek 10* ukazuje experimentální uspořádání pro takový proces. Příprava slitin probíhá současným naprašováním z vícera magnetronových hlav s různými materiály terčů (v našem případě platina a ruthenium). Pomocí nastavení parametrů magnetronového zdroje, jako je velikost cílového výkonu a omezení napětí/proudu elektrického výkonu, tak můžeme upravit intenzitu naprašování každé z magnetronových hlav a ovlivnit tak koncentraci obou prvků ve výsledných nanočásticích.



Obrázek 10: Metoda dvojitého naprašování (Pt+Ru)

2.2 Technika rotační diskové elektrody (RDE)

Technika rotační diskové elektrody, (angl. Rotating Disc Electrode, RDE), je klasická metoda pro rychlou charakterizaci elektrochemických vlastností materiálu. Princip jejího fungování znázorňuje [Obrázek 11](#).



Obrázek 11: Schematické znázornění fungování RDE

Vzorek v roztoku rozpouštědla se umísťuje pipetou na povrch měřicí elektrody na materiál zvaný skelný uhlík. Poté se pomocí horkého vzduchu zbaví rozpouštědla a na povrchu zůstane tenký film částic ze zkoumaného materiálu (katalytická vrstva).

Pracovní elektroda musí během elektrochemických reakcí rotovat, aby byl zajištěn stabilní a kontrolovaný přísun koncentrace reaktantů. Zároveň je potřeba katalytickou vrstvu na elektrodě zbavovat produktů probíhajících chemických reakcí (v našem případě vodíkových bublinek). Rychlost rotace pracovní elektrody lze nastavit manuálně na přístroji, či elektronicky pomocí měřicího programu.

Zároveň je roztok probubláván reaktivními plyny (kyslík nebo vodík, etc. dle typu daného experimentu), čímž je udržován saturovaný chemickými činidly. Případně může být roztok probubláván i inertními plyny (dusík, argon, etc.), pokud je cílem jimi vytěsnit jiný reaktivní plyn.

Na druhé, pomocné elektrodě (protielektrodě), je umístěn platinový drátek. Tato druhá elektroda uzavírá obvod a zároveň na ní probíhají komplementární redoxní reakce než na pracovní elektrodě.

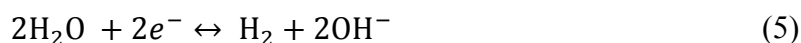
Napětí na pracovní elektrodě je měřeno oproti třetí, referenční elektrodě, která je z kombinovaného materiálu Hg/HgO a má známý stabilní potenciál 0,089V vs. SHE (Standard Hydrogen Electrode) ([20], str. 86). Je tak možné z rozdílu potenciálů dopočítat pracovní napětí.

Pro katalytickou analýzu vzorků nanočástic Pt a Pt-Ru byla použita rotační disková elektroda (od firmy Pine Research, model AFMSRCE) s bipotenciostatem SP300 (BioLogic).

2.2.1 Reakce probíhající na elektrodách a Tafelův sklon křivky

Jako elektrolyt byl použit 0,1 molární roztok hydroxidu draselného (KOH) rozpuštěného ve vodě, což odpovídá alkalickému vodivému prostředí o hodnotě pH = 13.

V takovém prostředí probíhají na katodě vodík produkující reakce HER a vodík oxidující reakce HOR (pro vodíkem saturovaný elektrolyt) dané tvarem rovnice (5) [21].



HOR i HER při standardních podmínkách (atmosférickém tlaku, teplotě 25 °C a pH = 0), mají rovnovážný potenciál definovaný jako 0 V. Pro alkalické prostředí je tento rovnovážný potenciál posunut a míru tohoto posunutí pak popisuje Nernstova rovnice ([20], str. 264):

$$E = E_{0,I} + \frac{RT}{z_I F} \ln(a_I^W), \quad (6)$$

kde z_I je náboj ionového analytu I, a_I^W je jeho aktivita ve vzorku a $E_{0,I}$ je unikátní hodnota napětí pro daný analyt.

Ze vztahu (6) můžeme odvodit dosazením materiálových vlastností zjednodušený vztah

$$E_{eq} = E_0 - 0,059 \cdot pH, \quad (7)$$

kde E_0 je referenční potenciál za standardních podmínek (teplota, neutrální pH, etc.) a E_{eq} je rovnovážný potenciál pro kyselá či zásaditá prostředí. Pro pH = 13 vychází pro náš experiment $E_{eq} = 0,767$ V.

Pokud se hodnoty měřeného potenciálu vzdalují od rovnovážného potenciálu, dochází k elektrochemické reakci, jejíž důsledkem je vznik elektrického proudu.

Tento proud, respektive proudovou hustotu j , popisuje Butler-Volmerova rovnice:

$$j = j_0 \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[-\frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\}, \quad (8)$$

kde j_0 je hustota výměnného proudu (materiálová vlastnost, zvyšuje se s katalytickou aktivitou), α je bezrozměrný škálovací parametr s hodnotou 0 až 1, R je molární plynová konstanta, T je termodynamická teplota, z počet elektronů účastnících se chemické reakce a F je Faradayova konstanta.

Rovnice (8) se dá zjednodušit do vztahu:

$$j = j_0 \left(\exp\left(\frac{\eta\alpha}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\eta\alpha}{RT}\right) \right), \quad (9)$$

kde η je elektrochemické přepětí (angl. overpotential) definované vztahem (10)

$$\eta = E - E_{eq} \quad (10)$$

Přepětí η vyjadřuje rozdíl aplikovaného napětí od napětí rovnovážného potenciálu E_{eq} .

Tafelova rovnice je zvláštním případem Buttler-Volmerovy rovnice pro vysoká přepětí η a dává nám následující závislost ([20], str. 16)

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln j_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln j. \quad (11)$$

Tafelovu rovnici (11) můžeme přepsat do zjednodušeného tvaru:

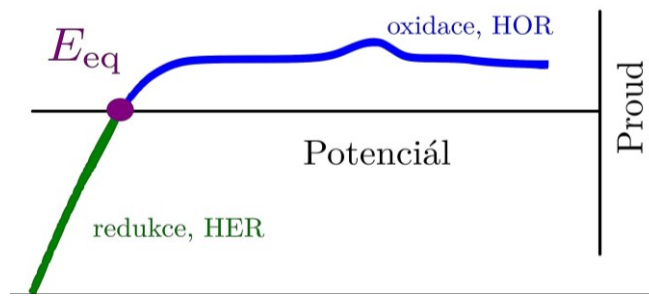
$$\eta = a + b \ln j, \quad (12)$$

kde a a b jsou konstanty

Graf závislosti $\ln |j|$ na η označujeme jako Tafelův graf a sklon křivky b pak označujeme jako Tafelův sklon.

Pro reakce HER/HOR (**Obrázek 12**) může hodnota Tafelova sklonu za předpokladu reakční symetrie (parametr $\alpha = 0,5$) nabývat 30 mV.dec^{-1} , pokud je rychlost určující krok (angl. Rate Determining Step, RDS), tzv. Tafelův krok (2), nebo 120 mV dec^{-1} , pokud je RDS doprovázen přenosem elektronů (Heyrovského nebo Volmerovy kroky) ([22], str. 5).

Z absolutního členu a vystupujícího v rovnici (12) lze pak dopočítat velikost výměnného proudu j_0 . Hustota výměnného proudu vyjadřuje materiálovou katalytickou aktivitu a lze ji tak použít ke kvantitativnímu porovnání různých katalyzátorů.



Obrázek 12: HER, HOR a rovnovážné napětí E_{eq}

2.2.2 Levichova analýza

Levichova rovnice je experimentálně sestavená závislost, která předpovídá, že graf limitního proudu vůči druhé odmocnině z rychlosti rotace by měla být přímka procházející počátkem. Sklon této přímky je pak určen počtem elektronů účastnících se chemické reakce, plochou povrchu elektrody, difúzním koeficientem, objemovou koncentrací O a kinematickou viskositou vzorku ν ([20], str. 451).

Pro ω v jednotkách rpm (rotations per minute) má Levichova rovnice tvar:

$$I_l = 0,201nFAD_0^{2/3} \nu^{-1/6} D_0^* \omega^{1/2}, \quad (13)$$

kde I_l je tzv. limitující proud.

Rovnici (13) můžeme přepsat do tvaru

$$I_l = B\omega^{1/2}, \quad (14)$$

kde B je sklon Kouteckého-Levichova grafu křivky pro limitující proud.

Uvedme ještě Kouteckého-Levichovu rovnici

$$\frac{1}{i_m} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_{MT}}, \quad (15)$$

kde i_m je naměřený proud, i_K je kinetický proud pocházející z chemických reakcí a i_{MT} je proud způsobující přenos hmoty.

Pro rotační diskovou elektrodu pak dostáváme vztah:

$$\frac{1}{i_m} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (16)$$

2.3 Dynamický rozptyl světla (DLS)

Dynamický rozptyl světla (angl. Dynamic Light Scattering, DLS) je metoda určení velikostního rozdělení částic v roztoku. Tato metoda měří Brownův pohyb částic pro určení jejich hydrodynamického průměru d_H . Brownův pohyb označuje neustálý chaotický pohyb malých částic v kapalném nebo plynném prostředí, způsobený srážkami s mnohem menšími molekulami rozpouštědla. V důsledku toho dochází k jevu difúze, kterou můžeme popsat jako promíchávání částic dvou či vícera různých látek.

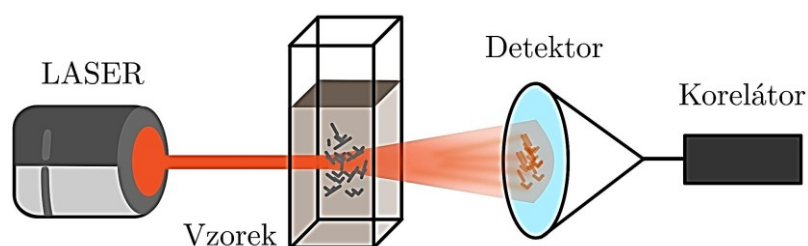
Míra difúze je závislá na velikosti částic ve vzorku. Obecně platí, že menší částice se rozptylují rychleji, než větší částice. To je důsledek toho, že jsou zpravidla méně hmotné a ze zákona zachování hybnosti jim tak srážky od molekul média dodávají vyšší rychlost dle klasicky mechanického vzorce pro hybnost (17):

$$v = \frac{p}{m}, \quad (17)$$

kde v je rychlost částice, p je její hybnost a m je její hmotnost.

Pokud zkoumáme vývoj systému v čase, pomalejší difúze velkých částic vede k tomu, že mají tendenci se méně pohybovat po svém okolí, zatímco menší částice mění svou pozici mnohem častěji a intenzivněji ([23], str. 410).

Princip metody DLS ukazuje **Obrázek 13**.



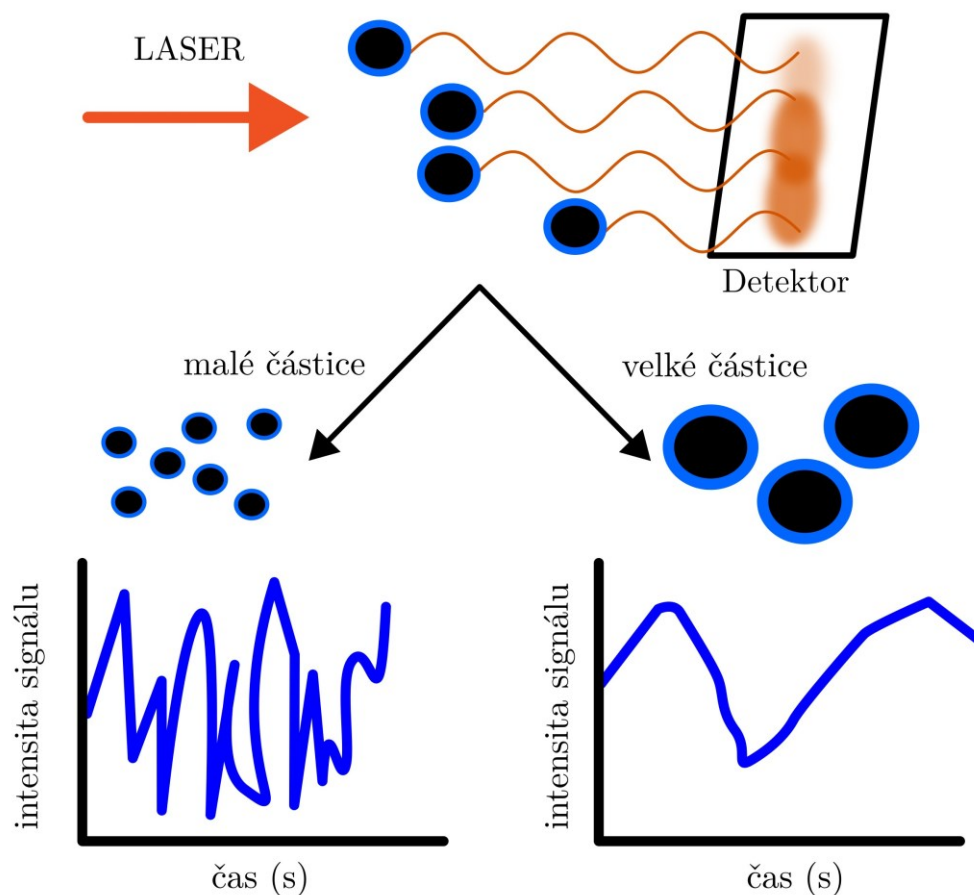
Obrázek 13: Princip fungování DLS

Vzorek částic pro DLS se nejprve rozředí v rozpouštědle (například ve vodě nebo etanolu), aby byl dostatečně průhledný pro světelné záření, a následně se nalije do kyvety. Dále je vzorek prosvícen zdrojem monochromatického světla, například laserovým paprskem. Částice ve vzorku rozptylují světlo do různých směrů.

Jelikož se částice uvnitř roztoku pohybují, dochází ke změnám optické dráhy paprsků prošlého světla, která vede k tomu, že různé paprsky dopadají do detektoru

s různou fází. A právě tento rozdíl fází vede k destruktivním i konstruktivním interferencím, jež ovlivňují prostorovou intenzitu detekovaného světelného signálu v čase ([24], str. 6).

Menší částice mají tendenci se více pohybovat, což vede i k větším fluktuacím prostorové intenzity detekovaného záření v čase, zatímco větší částice se tolik nepohybují, což vede k nižším fluktuacím, jak znázorňuje *Obrázek 14*.



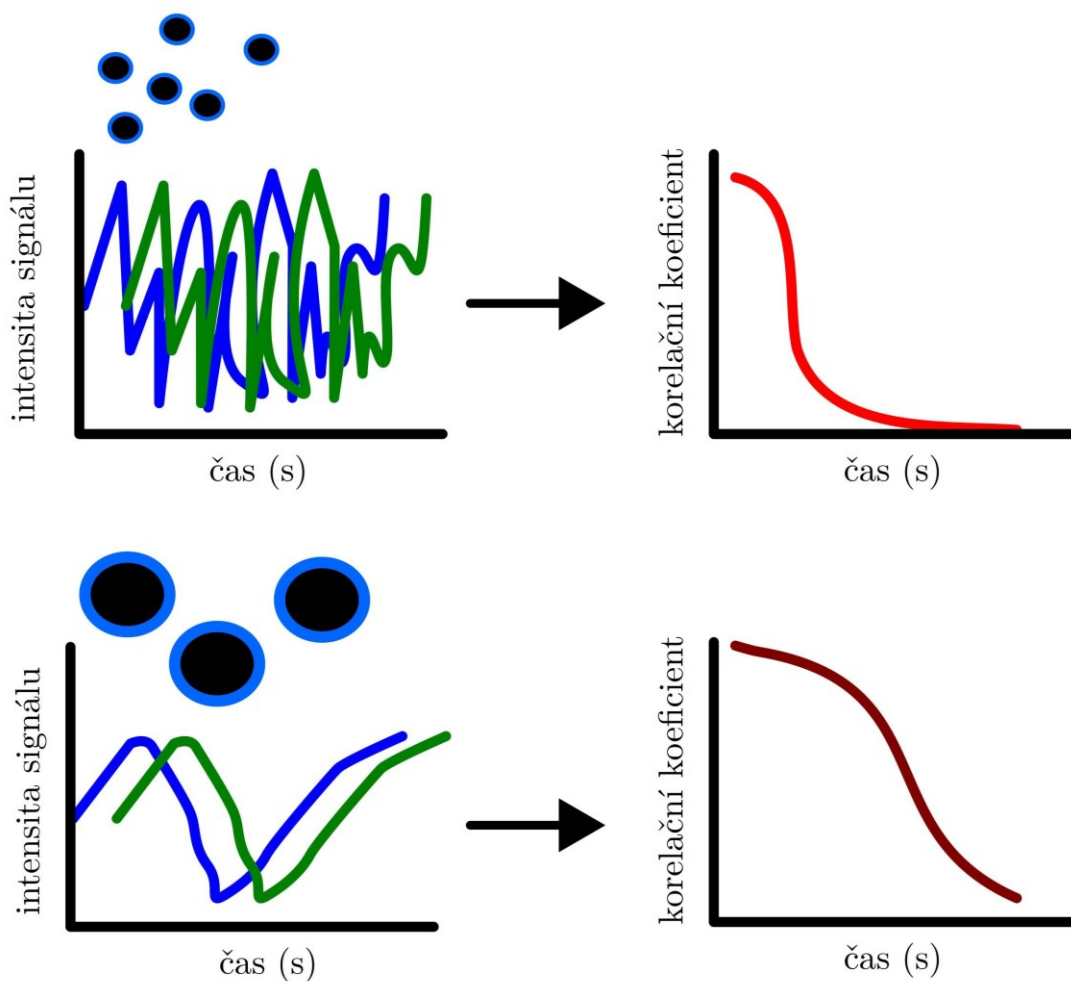
Obrázek 14: Vliv velikosti částic na tvar interferenčního signálu

Takto naměřené výchozí signály posléze procházejí skrze korelátor, což je zařízení, které vytváří v rychlém časovém sledu (klidně i v řádu nanosekund) signálové snímky, které porovnává s výchozím signálem. Dále korelátor dopočítává korelační koeficient z porovnání rozdílů signálů oproti původnímu signálu s časem.

Vzniká tak korelační graf, který vyjadřuje pokles korelačního koeficientu s časem. Kvůli neustálému chaotickému pohybu částic se signál dopadající

do detektoru postupně proměňuje, a tak s časem korelace (podobnost) s původním signálem postupně ubývá, až zmizí úplně.

Rychlost snižování korelačního koeficientu je opět závislá na velikosti částic. Čím jsou částice menší, tím rychleji se mění intenzita detekovaného signálu a tím rychleji korelační koeficient klesá. Větší částice se naopak pohybují pomaleji a tak korelační koeficient klesá též pomaleji (*Obrázek 15*).



Obrázek 15: Porovnání korelačních funkcí pro částice s různou velikostí

Korelátor pak sestaví tzv. autokorelační funkci $G(\tau)$, která umožňuje odvodit translační difúzní koeficient D . Autokorelační funkce má tvar ([24], str. 10):

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle, \quad (18)$$

kde τ je doba o kolik je měřený čas posunutý oproti původnímu signálu a I je signálová intenzita.

Pro monodispersně rozptýlené částice je korelační funkce vyjádřena exponenciálně klesající funkcí o tvaru

$$G(\tau) = A[1 + B \exp(-2\Gamma\tau)], \quad (19)$$

kde A je počáteční parametr korelační funkce, B je průsečík korelační funkce a Γ je korelační koeficient.

Míru posunů částic v důsledku Brownova pohybu lze kvantifikovat pomocí translačního difúzního koeficientu D [24].

Tento koeficient je závislý na koncentraci částic v roztoku, proto se měří v různých koncentracích a následně bývá extrapolován pro nekonečně rozpuštěnou látku ([23], str. 412).

Translační difúzní koeficient D vystupuje v rovnici (19) ve faktoru Γ , který je definován jako

$$\Gamma = Dq^2, \quad (20)$$

kde q definujeme jako

$$q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (21)$$

kde n značí index lomu rozpouštědla, λ_0 vlnovou délku použitého záření a θ je úhel rozptylu záření.

Pro polydispersní vzorky můžeme rovnici (19) přepsat do tvaru:

$$G(\tau) = A[1 + B g_1(\tau)^2], \quad (22)$$

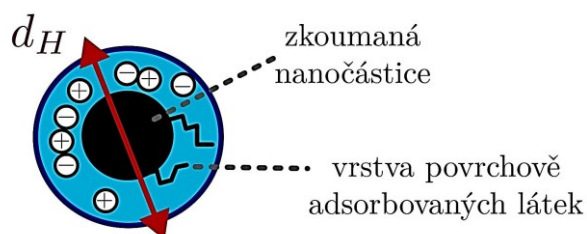
kde $g_1(\tau)$ značí součet exponenciálních poklesů obsažených v korelační funkci pro všechny dispergované látky.

Skrze znalost translačního difúzního koeficientu D lze pak dopočítat hydrodynamický průměr d_H pomocí Stokes-Einstenovy rovnice:

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}, \quad (23)$$

kde k je Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota a η viskozita vzorku.

Hydrodynamický průměr částice popisuje skutečnost, že pozorovaná velikost rozpuštěné částice v rámci DLS často není daná jen vlastní velikostí částice, ale je zvětšena o vrstvu povrchově adsorbovaných látek, kterými mohou být různé ionty z rozpouštědla a v našem případě i zbytky polymeru PPG (*Obrázek 16*).



Obrázek 16: Nanočástice a její hydrodynamický průměr d_H

Viskozitu rozpouštědla známe a pokládáme ji za konstantní. Velice důležitou proměnnou v rovnici (23) je termodynamická teplota T . Pro vyšší teploty vzorku mají částice rozpouštědla větší kinetickou energii, kterou předávají zkoumaným dispergovaným částicím.

Proto je nesmírně důležité udržovat tento parametr konstantní, v čemž nám pomáhá daný přístroj, který má v sobě zabudovaný tepelný rezervoár.

Výsledkem měření je pak graf intenzity signálu oproti jednotlivým velikostem částic v roztoku.

Pro analýzu hydrodynamického průměru a distribuce velikostí nanočástic byl použit spektrometr Zetasizer Pro DLS. Konkrétní míra naředění vzorku byla závislá na množství kovových nanočástic v připraveném roztoku a na citlivosti DLS spektrometru.

2.4 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Elektronové mikroskopy jako TEM (transmisní elektronový mikroskop) využívají pro zobrazování vzorků místo elektromagnetického záření proud elektronů fokusovaných magnetickým polem. Zobrazování pomocí proudu elektronů je možné díky tomu, že elektrony vykazují tzv. vlnově-částicovou dualitu. Tato dualita říká, že na elektron, podobně jako foton, můžeme nahlížet v různých experimentálních uspořádáních jako na částici nebo jako na vlnění.

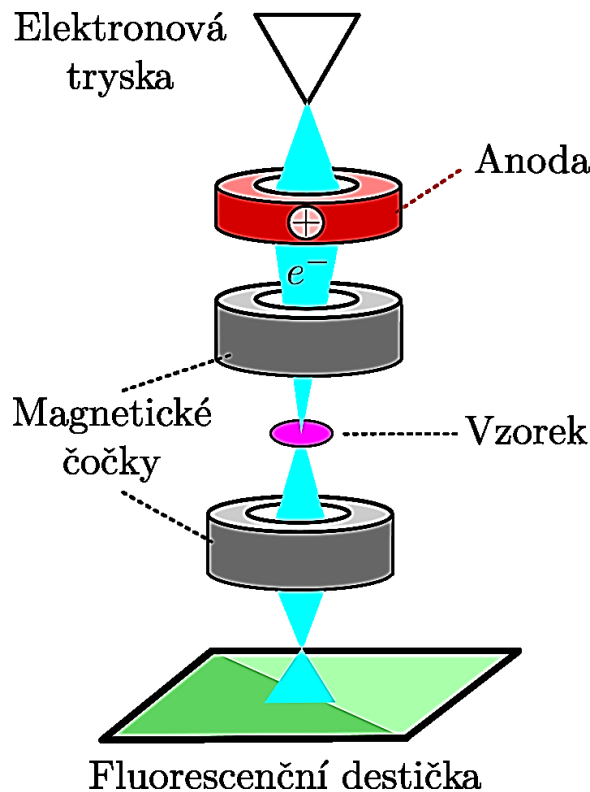
Vlnová délka elektronu λ je pak dána de Broglieovou rovnicí:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (24)$$

kde $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js je Planckova konstanta a p je hybnost elektronu.

Platí tedy, že čím více elektron urychlíme, tím vyšší má hybnost a tím menší je jeho vlnová délka. A čím menší má záření vlnovou délku, tím menší objekty můžeme pomocí něj zkoumat.

TEM využívá elektronový detektor, který je umístěn za vzorkem a detekuje tak elektrony transmitované (prošlé) skrz vzorek (**Obrázek 17**).



Obrázek 17: Princip fungování TEM

Místo fluorescenční destičky se dnes pro detekování a zobrazování výsledného obrazu standardně využívá počítače.

Limitací této metody je, že elektrony bývají v materiálech zpravidla velice rychle pohlcovány, tudíž vzorek musí být dostatečně tenký (cca 60 – 100 nm), aby jím mohl proud elektronů vůbec projít ([25], str. 17). To ale v rámci této práce není přílišným omezením, protože zkoumáme objekty v řádu nanometrů. Nicméně

měřené nanočástice musejí být z tohoto důvodu dostatečně rozředěné, aby jejich shluky či vrstvy nebránily průchodu elektronových paprsků.

Výhodou metody TEM je, že umožňuje vytvořit si kvalitativní i kvantitativní optickou představu o velikosti zkoumaných nanočástic i o jejich morfologii (například jak moc se částice koagulují a do jakých struktur se shlukují) a proto tuto metodu využíváme jako doplňující metodu k DLS.

Pro zkoumání nanočástic byl použit mikroskop TEM s vysokým rozlišením JEOL 2200FS HRTEM.

2.5 Energeticky dispersní rentgenová spektroskopie (EDX)

Energeticky dispersní rentgenová spektroskopie (angl. Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX – v literatuře též někdy pod zkratkami XEDS, EDS) je metoda založená na detekování rentgenového záření o charakteristických energiích pocházejícího z deexcitace elektronů v atomárních elektronových obalech ve vzorku ([25], str. 161).

Elektrony z elektronového paprsku mohou excitovat elektrony z atomárních obalů vzorku do vyšších energetických hladin. Toto energetické uspořádání je však pro atom nevýhodné, proto se excitovaný elektron opět deexcituje do nižší hladiny vyzářením fotonu o energii ΔE odpovídající rozdílu energií excitované a základní hladiny:

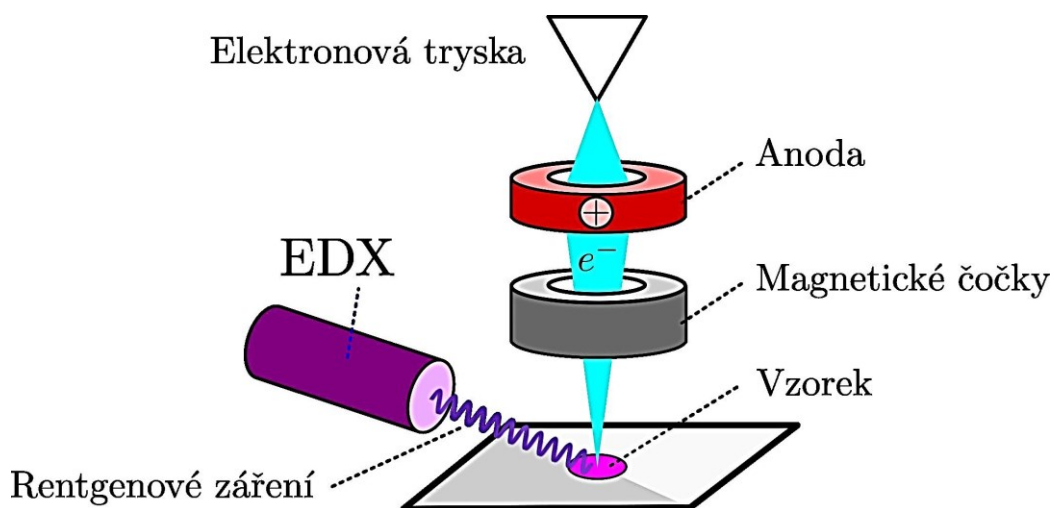
$$\Delta E = hf, \quad (25)$$

kde f je frekvence vyzářeného fotonu

Energetické rozdíly elektronových hladin jsou pro každý prvek specifické a stejně tak i frekvence f vyzařovaných fotonů dle rovnice (25).

Detektor EDX obsahuje polovodičovou diodu vyrobenou z monokrystalu křemíku, která dokáže rentgenové záření detekovat a převést na elektrický signál.

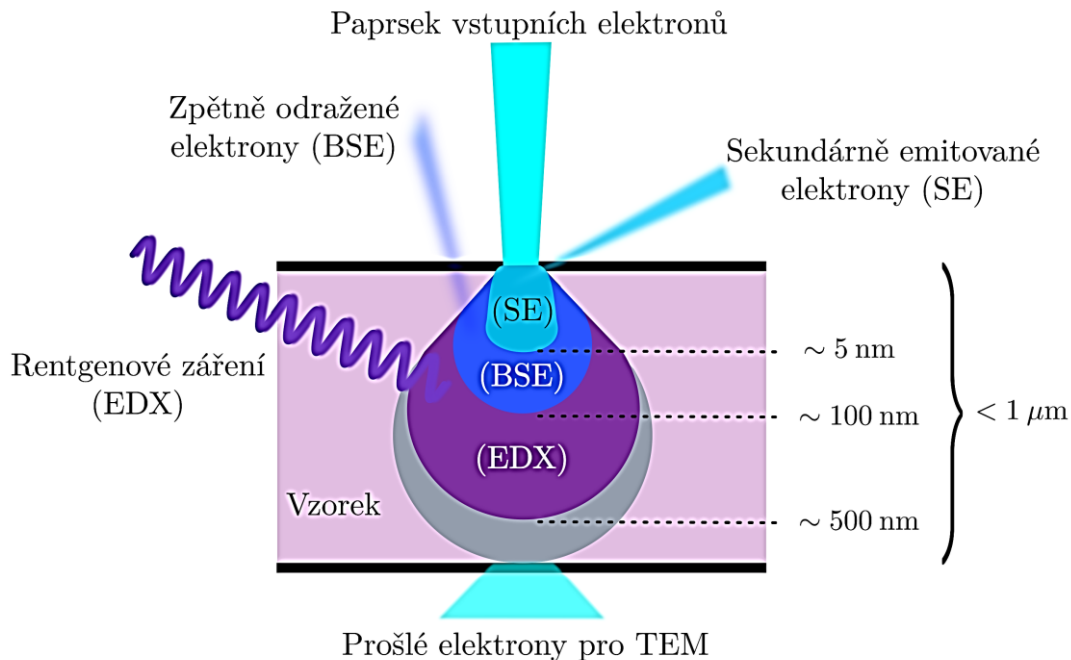
Princip fungování EDX znázorňuje ***Obrázek 18***.



Obrázek 18: Princip fungování EDX

V různých hloubkách má vzorek různé emitační oblasti. Z hlediska EDX nás zajímá především oblast rentgenového záření (do 500 nm pod povrchem) [26].

Emitující oblasti a prošlé elektrony pro TEM graficky znázorňuje [Obrázek 19](#).



Obrázek 19: Emitační oblasti ve vzorku

Pro měření EDX byl použit EDX detektor v mikroskopu JEOL 2200FS HRTEM.

3 Příprava měření

3.1 Příprava vzorků

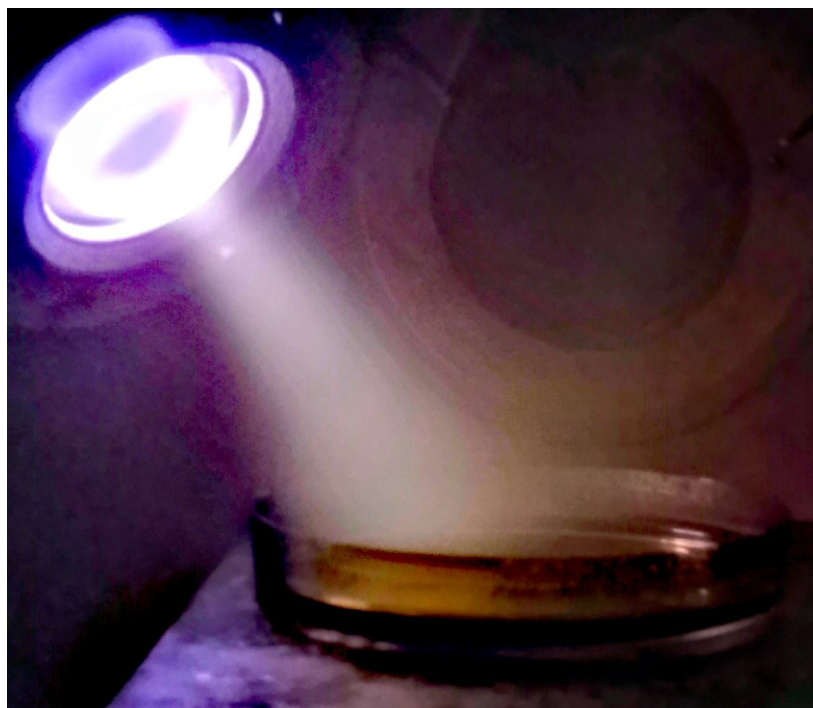
3.1.1 Ověření vhodnosti substrátu PPG1000

Před naprašováním bylo potřeba nejprve experimentálně ověřit, že použitý základní substrát pro naprašování – PPG1000 (od firmy Sigma-Aldrich) – je vhodnou kapalinou, která se nevypaří v magnetronu při tlaku 10^{-4} Pa.

Kontrolováním změn tlaku v komoře při 10^{-4} Pa a následnou analýzou objemu kapaliny v Petriho misce po vyndání z magnetronu jsme ověřili, že PPG1000 je i při tomto tlaku stabilní a k odparu nedochází.

3.1.2 Naprašování platiny na PPG1000

V dalším kroku jsme přešli k magnetronovému naprašování platiny na PPG1000. Odlili jsme do 85 mm široké Petriho misky 3 mm PPG1000 a vložili jsme ji do magnetronu. Posléze byl z komory odčerpán vzduch pro dosažení výchozího tlaku 10^{-4} Pa. Následně byl do komory vpuštěn pracovní plyn (argon) o tlaku 0,5 Pa. Výkon naprašování byl nastaven na 50W. (*Obrázek 20*)



Obrázek 20: Naprašování platiny v magnetronu

Čas naprašování byl zvolen 35 minut.

Po naprašování byla přítomnost nanočástic Pt v roztoku pozorovatelná i prostým okem. Došlo k zbarvení původně bezbarvého PPG1000 do černé barvy, jak ukazuje *Obrázek 21*.



Obrázek 21: Vzorek PPG1000 před a po naprašování platiny

3.1.3 Naprašování platiny na další substráty

Ověřili jsme, že PPG1000 je vhodný pro naprašování. V rámci dalšího zkoumání jsme se rozhodli zjistit, jak bude naprašování probíhat pro varianty PPG s menší molekulární hmotností (PPG425, od firmy Sigma-Aldrich) a tedy i menší viskositou a s větší molekulární hmotností (PPG4000, od firmy Sigma-Aldrich) při stejném nastavení ostatních parametrů naprašování (pracovní plyn Ar o tlaku 0,5 Pa, čas naprašování 35 minut, výkon 50 W).

Substrát PPG425 se ve vakuu částečně odpařil, ale i přesto v něm vzniklo dostatečné množství nanočástic, které mohly být posléze charakterizovány.

Naprašováním na PPG4000 kromě nanočástic (černo-hnědé zbarvení) vznikly v roztoku i stříbrné oblasti platinového povrchového filmu (*Obrázek 22*).

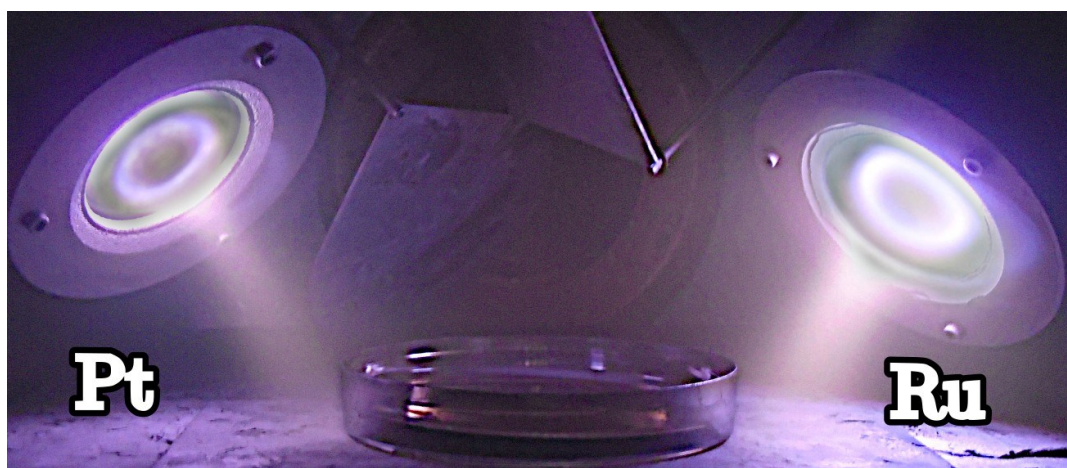


Obrázek 22: Vzorek PPG4000 po naprašování platiny

3.1.4 Naprašování platiny a ruthenia na PPG1000

Dále jsme zkoumali současné naprašování platiny a ruthenia na PPG1000. Změnou nastavených výkonů na obou tryskách jsme zkusili změnit atomární složení výsledné naprášené slitiny. Jeden vzorek byl připraven nastavením výkonu 50 W na obou tryskách. Další dva vzorky byly vytvořeny nastavením poměrů výkonů na tryskách platiny a ruthenia 25:50 W (*Obrázek 23*) a 35:50 W.

Tlak pracovního plynu Ar byl opět nastaven na 0,5 Pa.



Obrázek 23: Uspořádání magnetronu pro současné naprašování Pt a Ru (25:50 W)

3.2 Čištění vzorků

Pro zkoumání katalytických vlastností vzniklých nanočástic bylo potřeba vzorky nejprve očistit od PPG.

Ukázalo se, že poměrně efektivní metodou čištění připravených vzorků je vpravit roztok nanočástic v PPG do dialyzačních sáčků (od firmy Sigma-Aldrich), které uzavřeme a ponoříme do rozpouštědla (mix vody a etanolu). V rozpouštědlu pak začne docházet skrze stěnu sáčku k difúzi, kterou podpoříme magnetickým mícháním (*Obrázek 24*).

Po několika dnech PPG odteče do roztoku a v sáčku zůstanou vysrážené nanočástice.



Obrázek 24: Čištění vzorku magnetickým mícháním v roztoku

3.3 Příprava měření vzorků

Odměřili jsme 5 mg očištěného vzorku platiny a 5 mg z očištěného kompozitu platiny a ruthenia (50:50 W) a každý vzorek jsme zvlášť rozpustili ve směsi 750 μl H_2O s 250 μl IPA (izopropylalkoholu).

Kromě toho jsme odměřili 5 mg komerčně dostupných nanočástic Platinum Black (od firmy Fuel Cell Store) a 5 mg Platinum-Ruthenium Black (od firmy AlfaAesar, poměr částic 50:50) a obě látky jsme opět zvlášť rozpustili ve směsi 750 μl H_2O s 250 μl IPA a rozmíchali pomocí ultrazvukové sondy Horn (USH, typ UW3100 od firmy Bandelin Electronic).

Každý z těchto 4 připravených vzorků byl postupně změřenav RDE. Odebrali jsme pipetou 8 μl roztoku a nechali jsme jej odpařit na povrchu rotační elektrody. Poté jsme pro lepší výsledky přidali dalších 8 μl roztoku a opět jsme jej nechali odpařit. Vznikla tak katalytická vrstva.

Katalytické vlastnosti nanočástic byly měřeny v alkalickém prostředí. A proto musela být použita teflonová cela místo skleněné, kvůli tomu, že skleněné baňky v alkalickém prostředí uvolňují do roztoku křemičitany, borany a další soli, které by negativně ovlivňovaly elektrochemická měření [27]. Jako elektrolyt byl zvolen 0,1 molární roztok KOH (pH 13, od firmy Honeywell) ve vodě. Do cely jsme odlili 100 ml vody a přidali jsme 0,56g krystalického KOH abychom dosáhli kýžené molární koncentrace.

Dále jsme umístili pracovní elektrodu do cely, společně s referenční elektrodou (Hg/HgO) a protielektrodou složenou z platinového drátku.

Nakonec jsme přidali reaktivní plyn. Elektrolyt jsme sytili plynem H_2 o toku 100 sccm po dobu 15 minut, při nichž probíhal experiment.

Tímto byla dokončena příprava zapojení RDE (*Obrázek 25*).



Obrázek 25: Experimentální zapojení RDE

4 Výsledky měření a jejich diskuse

4.1 Vliv molekulární hmotnosti oligomerního substrátu na růst NČ

V sekci 2.1.1 bylo uvedeno, že růst nanočástic na kapalném substrátu je z hlediska substrátu závislý především na parciálním tlaku kapaliny ve vakuu a viskozitě použité kapaliny ([16] str. 25-26).

U substrátů PPG sice výrobce uvádí pouze jejich molekulární hmotnost M , ta se ale dá přepočítat na viskozitu skrze experimentálně sestavenou závislost, tzv. Mark-Houwinkovu rovnici [28]:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (26)$$

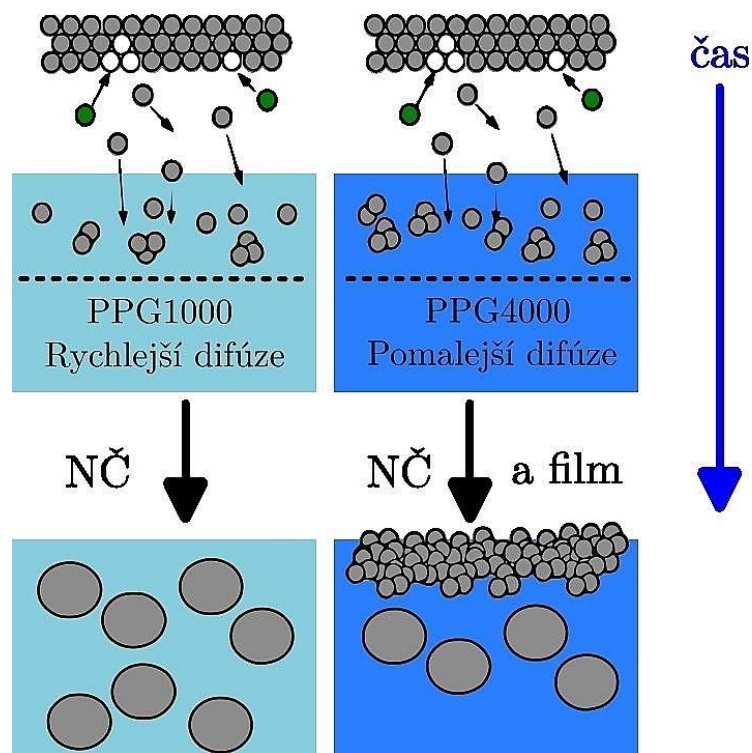
kde $[\eta]$ je vnitřní viskozita kapaliny, K a α jsou experimentálně odvozené parametry, které se zpravidla liší pro různé typy látek, ale platí, že α je vždy větší než 0 – pro většinu látek nabývá hodnoty 0,7 ([28], str. 1104-1105).

Tedy PPG4000 má nejen větší molekulární hmotnost než PPG1000, ale i viskozitu. Tento závěr se shoduje i s našimi pozorováními (PPG4000 se pomaleji rozléval, než PPG1000).

Výzkum růstu nanočástic zlata a stříbra naprašovaných na substráty skvalen, PEG (polyetylen glykol) a glycerol pro různé viskozity ukázal, že pro nízké povrchové napětí a nízkou viskozitu kapaliny substrátu dochází k růstu nanočástic, zatímco pro nízké povrchové napětí a vysokou viskozitu kapaliny substrátu dochází k růstu povrchového filmu [29].

Při naprašování stříbra na substrát PEMP (Pentaerythritol-tetrakis(3-merkaptopropionát)) došlo k vytvoření povrchového filmu pro substráty s vyšší viskozitou. Vyšší viskozita souvisí se sníženou difúzí naprašovaných částic v substrátu. Tyto částice se pak zdržují déle u povrchu kapaliny, což může vést až k vytvoření povrchového filmu [30].

V souladu s těmito studiemi ([29], [30]) jsou i výsledky naprašování platiny pro substráty PPG1000 a PPG4000 (**Obrázek 26**), kdy pro PPG1000 vznikly v roztoku nanočástice a v PPG4000 vznikly nanočástice a povrchový film.



Obrázek 26: Znárodnění rozdílného růstu nanočástic v PPG1000 a PPG4000, přejato a upraveno z ([16], str. 30)

Vytváření povrchových filmů je nežádoucím vedlejším produktem syntézy nanočástic, z tohoto hlediska je tedy substrát PPG4000 méně vhodný, než substrát PPG1000.

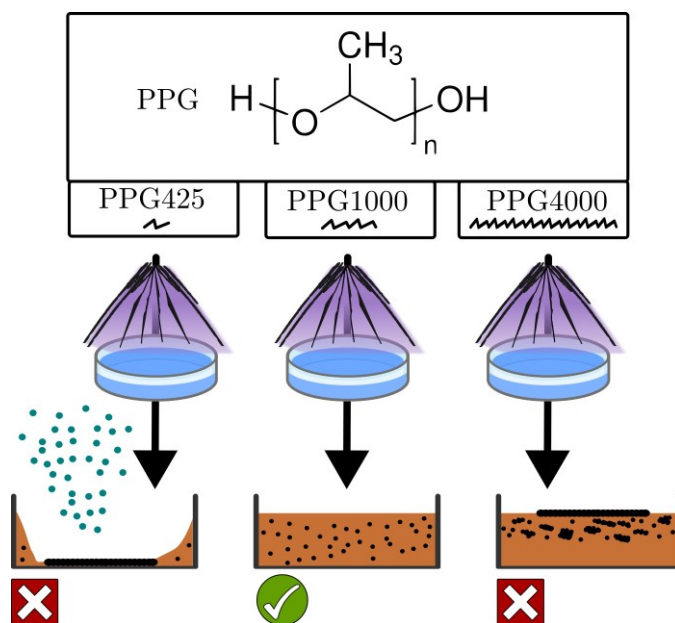
Na druhou stranu PPG425 má menší molekulární hmotnost než PPG1000, tedy i menší viskositu a mělo by tak být možné v něm vytvořit i menší NČ.

Nízká viskosita substrátu PPG425 ale s sebou přináší jiný nežádoucí efekt. Jelikož viskosita je definovaná jako vnitřní tření mezi molekulami kapaliny, tak z důvodu nižší viskosity má PPG425 větší tendenci k odpařování ve vakuu než PPG1000.

Kontrolou objemu substrátu po naprašování a odečítáním změn tlaku při odčerpávání vzduchu z magnetronu, se ukázalo, že PPG425 se opravdu během procesu naprašování částečně odpařil a z tohoto hlediska je tedy PPG425 jako oligomerní substrát nevhodný pro opakovanou syntézu nanočástic.

PPG1000 tak vychází se svou molekulární hmotností jako nejvhodnější ze zkoumaných substrátů, pokud nám jde o reprodukovatelnou výrobu nanočástic.

Schématické shrnutí výsledků naprašování pro všechny 3 zkoumané oligomerní substráty PPG425, PPG1000 a PPG4000 ukazuje **Obrázek 27**.



Obrázek 27: Schéma vlivu molekulární hmotnosti PPG na výsledný produkt

4.2 Měření nanočástic pomocí RDE a diskuse katalytické aktivity

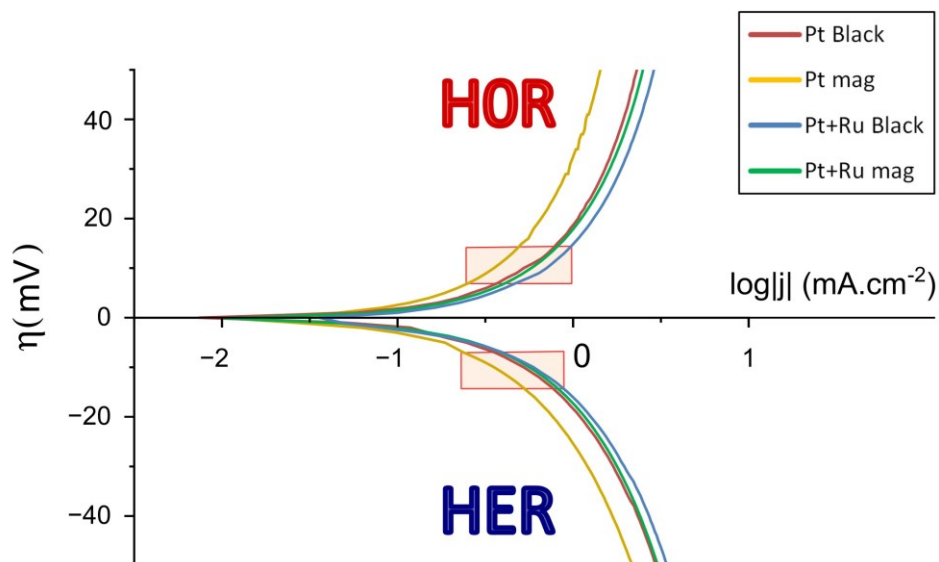
4.2.1 Určení Tafelova sklonu

Pro 4 vzorky Pt Black (komerční), Pt mag (platina naprašená v magnetronu), Pt+Ru Black (komeční), Pt+Ru mag (platina s rutheniem naprašovaná v magnetronu) jsme při otáčkách 3200 rpm naměřili na RDE data závislosti proudu I vůči napětí na pracovní elektrodě E_{we} .

Proud I jsme podělili plochou katalyticky aktivní vrstvy (která je stejná jako plocha povrchu RDE ze skelného uhlíku, tedy $0,192 \text{ cm}^2$), čímž jsme dostali proudovou hustotu j , kterou jsme nakonec zlogaritmovali.

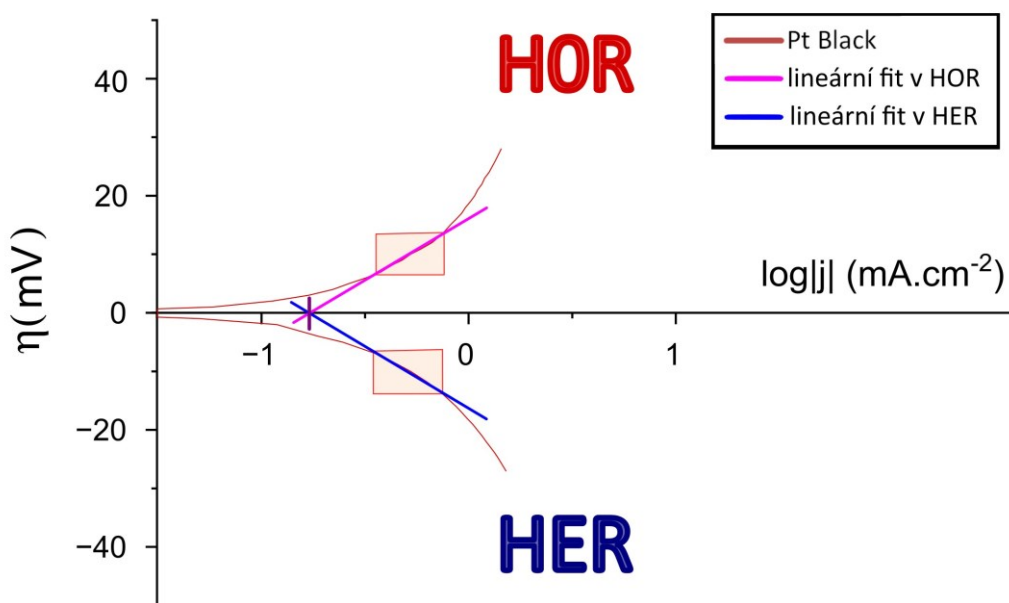
Rovnovážné napětí E_{eq} jsme odečetli z průsečíku osy I s osou E_{we} a dopočetli jsme tak přepětí η .

Závislost η oproti $\log|j|$ jsme vyjádřili pro všechny 4 připravené vzorky. Pro větve HER i HOR jsme si určili interval hodnot přepětí 7 až 14 mV pro lineární regresi, abychom byli odrazeni od oblasti vysokých proudů blízko hodnot limitujícího proudu I_l (**Obrázek 28**).



Obrázek 28: Zvolené oblasti intervalů přepětí pro lineární regresi v HOR a HER větvi pro Tafelovu variantu RDS

V těchto oblastech přepětí jsme závislosti pro všechny 4 vzorky proložili lineárním fitem. Pro komerční Pt Black toto ukazuje [Obrázek 29](#).



Obrázek 29: Lineární fity pro Pt Black v oblasti HOR a HER se zvýrazněnými hodnotami průsečíků pro Tafelovu variantu RDS

Ze směrnice přímky lineárního fitu dostáváme Tafelův sklon a z odlogaritmované hodnoty průsečíku na ose $\log|j|$ pak dostáváme hustotu výměnného proudu j_0 .

Výsledky pro všechny 4 vzorky pro intervaly napětí 7-14 mV pro obě větve (HOR, HER) obsahuje *Tabulka 1*.

Tabulka 1: Vypočítané hodnoty Tafelových sklonů a hustot výměnných proudů j_0 pro Tafelovu variantu RDS

Vzorek	Tafelův sklon (mV.dec ⁻¹)		Hustota výměnného proudu j_0 (mA.cm ⁻²)	
	(HOR)	(HER)	(HOR)	(HER)
Pt Black	22±1	-22±1	0,48±0,02	0,47±0,02
Pt mag	25±1	-21±1	0,42±0,02	0,39±0,02
Pt+Ru Black	23±1	-21±1	0,55±0,02	0,49±0,02
Pt+Ru mag	25±1	-23±1	0,52±0,02	0,47±0,02

Tafelův sklon mají všechny zkoumané vzorky v podstatě shodný. Literatura uvádí, že Tafelův sklon by měl vycházet 30 mV.dec⁻¹ [31]. Naměřené hodnoty jsou dostatečně blízké teoretické předpovědi pro Tafelovu variantu RDS (2). Systematická chyba mohla vzniknout při odečtení intervalu lineární regrese, neboť pro příliš nízká přepětí přestává dávat Tafelův sklon smysl, protože zahrnuje i komplementární chemickou reakci.

Velikosti hustot výměnných proudů j_0 vypovídají o katalytické aktivitě zkoumaných vzorků. Vyšší hodnota j_0 značí lepší katalytické vlastnosti.

Vysvětlení nabízí porovnání s výzkumem nanočástic platiny syntetizovaných magnetronovým naprašováním na oligomerní substrát PEG600. Ukázalo se, že v takovémto systému vznikají nanočástice o průměrné velikosti 2 nanometrů. Komerční varianta platinových nanočástic byla katalyticky aktivnější, než varianta vytvořená naprašováním [32].

Vysvětlením je, že optimální velikostí nanočástic platiny pro dosažení nejlepší katalytické aktivity jsou 3 nm. Změřená velikost komerčně dostupných nanočástic vyšla 2,7 nanometrů, tedy komerční částice mají lepší proporce a tudíž i výraznější katalytickou aktivitu než nanočástice připravené v PEG600 ([32], str. 3).

Před další diskusí katalytické aktivity vzorků je tak potřeba určit, jakou velikost mají nanočástice platiny a nanočástice slitiny platiny-ruthenia připravené v magnetronu.

Dále literatura uvádí, že Tafelův sklon by měl vycházet 120 mV.dec^{-1} , pokud je RDS doprovázen přenosem elektronů (Heyrovského nebo Volmerovy kroky) ([22], str. 5).

Z těchto důvodů jsme zvolili pro další zkoumání vyšší intervaly hodnot přepětí, na kterých jsme prokládali grafy lineární regrese, jmenovitě 40 až 52 mV pro větev HOR a -46 až -62 mV pro větev HER.

Pro větev HOR jsme museli volit nižší rozsah i hodnoty napětí, protože v této oblasti už začíná být znatelný vliv úbytku vodíku, který se může oxidovat, v důsledku přiblížení se k limitujícímu proudu I_l .

Výsledky pro všechny 4 vzorky pro výše zmíněné intervaly napětí a obě větve (HOR, HER) obsahuje **Tabulka 2**:

Tabulka 2: Vypočítané hodnoty Tafelových sklonů a hustot výměnných proudů j_0 pro Heyrovského / Volmerovy kroky RDS

Vzorek	Tafelův sklon (mV.dec^{-1})		Hustota výměnného proudu j_0 (mA.cm^{-2})	
	(HOR)	(HER)	(HOR)	(HER)
Pt Black	136±10	-116±10	1,00±0,02	1,04±0,02
Pt mag	131±10	-101±10	0,80±0,02	0,86±0,02
Pt+Ru Black	129±10	-115±10	1,07±0,02	1,10±0,02
Pt+Ru mag	131±10	-118±10	1,02±0,02	1,06±0,02

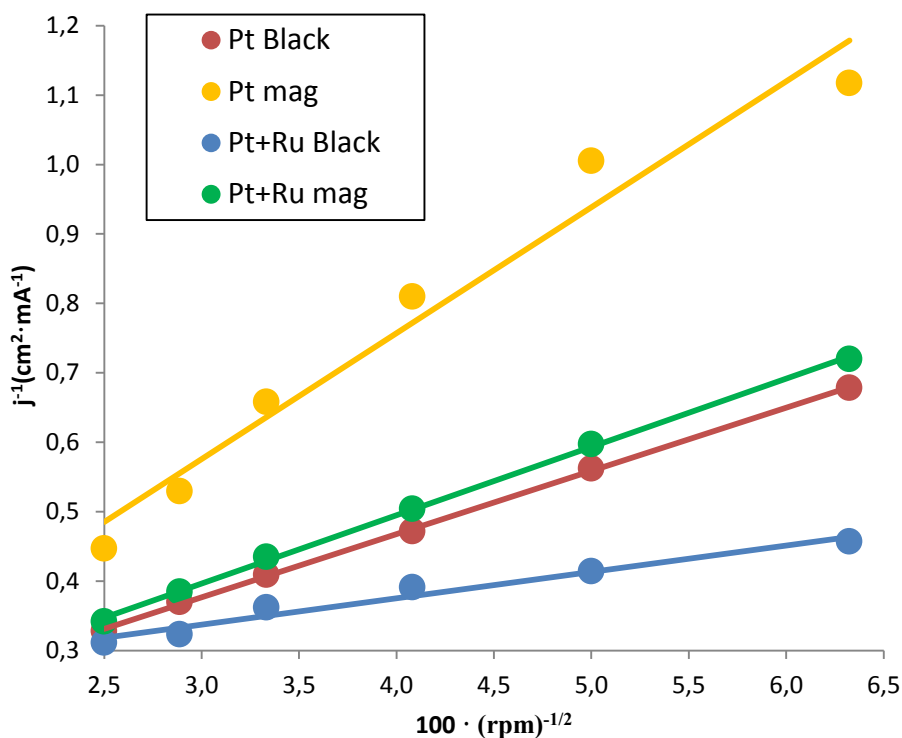
Vidíme, že naměřené hodnoty Tafelových sklonů ve větvi HER jsou dostatečně blízké teoretické předpovědi pro Heyrovského/Volmerovy kroky RDS (3), (4).

Ve větvi HOR dále vidíme vyšší hodnoty Tafelových sklonů. Výsledky nemohou být dále vylepšeny pro použité experimentální vybavení v této práci, protože to by vyžadovalo zvýšit rychlost otáček RDE. Nicméně tyto hodnoty byly změřeny při otáčkách na RDE 3200 rpm, což je maximální doporučená hodnota otáček od výrobce přístroje.

Hustota výměnných proudů j_0 vychází opět nejvyšší pro komerční variantu Pt+Ru Black a nejnižší pro platinu naprášenou v magnetronu, což může vycházet ze špatného elektrického kontaktu nanočástic katalyzátoru.

4.2.2 Levichova analýza

Pro stejné 4 vzorky jsme změřili i Levichovu analýzu pomocí cyklické voltometrie pro otáčky o rychlostech 600, 900, 1200, 1600, 2500, 3200 rpm (*Obrázek 30*).

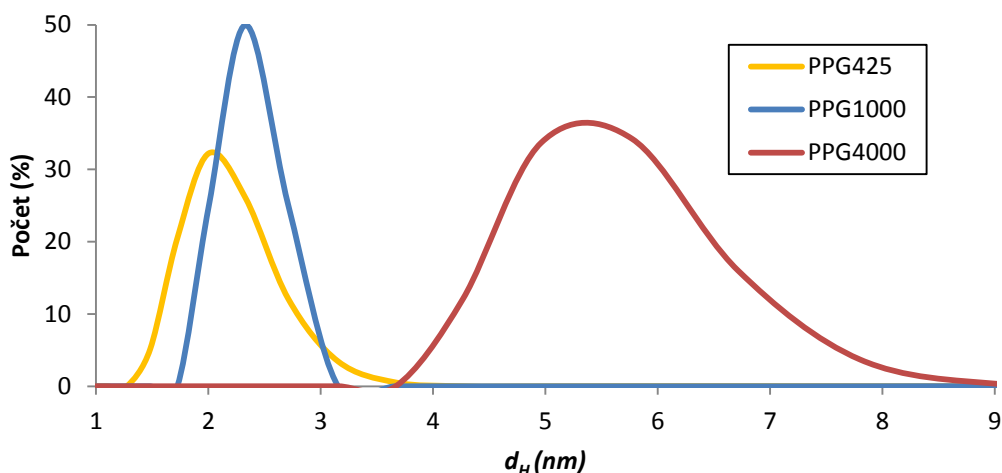


Obrázek 30: Levichova analýza

V rámci Levichovy analýzy by měly všechny 4 grafy katalytických látek vyjít lineární a paralelní. Výsledné grafy ukazují lineární závislost limitního proudu na druhé odmocnině otáček. Zdá se však, že jejich sklon je jiný. Vzhledem k tomu, že experimentální podmínky byly u všech měření zachovány stejné, není toto chování jasné a jedním z vysvětlení je možný špatný elektrický kontakt nanočástic katalyzátoru, neúplné pokrytí či odpadnutí částic katalyzátoru z povrchu elektrody.

4.3 Charakterizace vzorků pomocí DLS

Nejprve byla změřena velikost hydrodynamických průměrů nanočástic platiny neočištěných od PPG. Zkoumali jsme tři vzorky – nanočástice Pt v PPG425, v PPG1000 a v PPG4000 (*Obrázek 31*). Všechny vzorky byly rozpuštěny v etanolu.



Obrázek 31: Velikostní distribuce nanočástic Pt v PPG425, v PPG1000 a v PPG4000

Pro každou křivku jsme odečetli střední velikost hydrodynamického průměru nanočástic \bar{d}_H , velikost pološířky (angl. full width half maximum, FWHM) a rozsah populace nanočástic odvozený z intervalu naměřených hydrodynamických průměrů (*Tabulka 3*).

Tabulka 3: Vypočítané střední hydrodynamické průměry \bar{d}_H neočištěných nanočástic Pt, velikosti pološířky a rozměry populace pro 3 různé substráty PPG

Substrát	\bar{d}_H (nm)	FWHM (nm)	Populace (nm)
PPG425	2,0±0,2	1,0±0,3	(1,1-3,9)±0,3
PPG1000	2,3±0,2	0,8±0,2	(1,7-3,1)±0,2
PPG4000	5,5±0,3	2,4±0,8	(3,7-9,0)±0,8

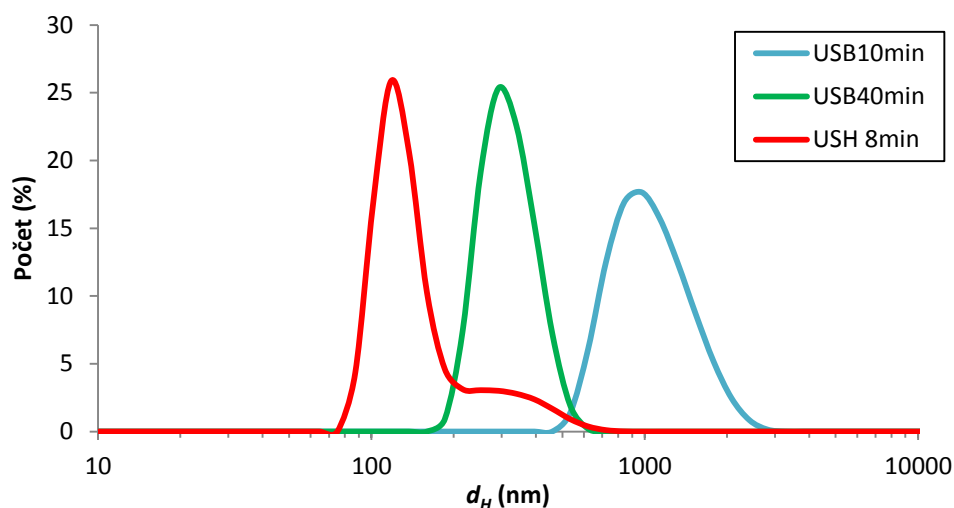
Vidíme, že největší střední velikost NČ má substrát PPG4000 a nejmenší střední velikosti NČ bylo dosaženo u substrátu PPG425.

Populace v PPG425 a v PPG1000 jsou si velikostně podobné. PPG425 má menší střední hodnotu hydrodynamického průměru NČ než PPG1000. PPG1000 má proti tomu užší rozdělení velikosti částic. Oproti tomu PPG4000 vykazuje větší variabilitu velikostních rozměrů NČ.

V rámci dalšího měření jsme na očištěných koagulovaných vzorcích částic platiny (z magnetronového naprašování) rozpuštěných v etanolu zkoumali, jestli lze zmenšit velikost těchto koagulátů mechanickým působením pomocí ultrazvukového míchání přístroji Ultra Sound Bass (USB, ultrazvuková lázeň

s nižším výkonem, model BK-1200 od firmy Guangzhou Hanker Electronic Company) a Ultra Sound Horn (USH, ultrazvuková sonda s vyšším výkonem).

V rámci experimentu byl použit pouze jeden vzorek, který byl míchán pomocí USB po dobu 10 minut a změřen v DLS. Poté byl míchán opět v USB po dobu 40 minut a následně opět změřen v DLS. A nakonec byl promíchán ještě pomocí USH po dobu 8 minut a opět byl změřen v DLS (*Obrázek 32*).



Obrázek 32: Velikostní distribuce ultrazvukem promíchaných očištěných koagulovaných částic Pt

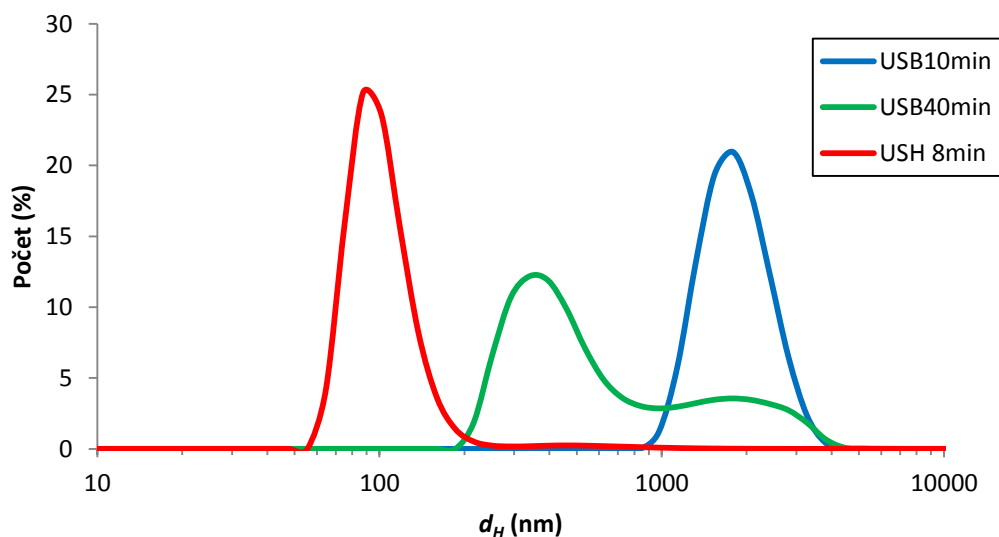
Na grafu (*Obrázek 32*) si můžeme všimnout, že křivka po promíchání USH po dobu 8 minut vykazuje 2 různé velikostní frakce částic. Tedy některé agregáty se nestihly rozdispergovat.

Pro každou křivku jsme opět odečetli střední hydrodynamický průměr \bar{d}_H (pro výpočet jsme zvolili pouze hlavní frakce), velikost pološířky a rozměry populace. Výsledky měření pro tato 3 míchání uvádí *Tabulka 4*.

Tabulka 4 Odečtené střední hydrodynamické průměry \bar{d}_H agregátů očištěných nanočástic Pt, velikosti pološířky a rozměry populace pro 3 postupná míchání

Míchání	\bar{d}_H (nm)	FWHM (nm)	Populace (nm)
USH 8 min	118±15	58±5	(75-720)±15
USB 40 min	290±25	188±18	(160-620)±25
USB 10 min	980±90	870±80	(460-2800)±90

Stejným postupem postupného ultrazvukového míchání jsme rozdispergovali a změřili v DLS i očištěné koagulované nanočástice Pt+Ru mag (z naprašování) rozpuštěné v roztoku 750 μl H₂O s 250 μl IPA (*Obrázek 33*).



Obrázek 33: Velikostní distribuce ultrazvukem promíchaných očištěných koagulovaných částic Pt+Ru mag

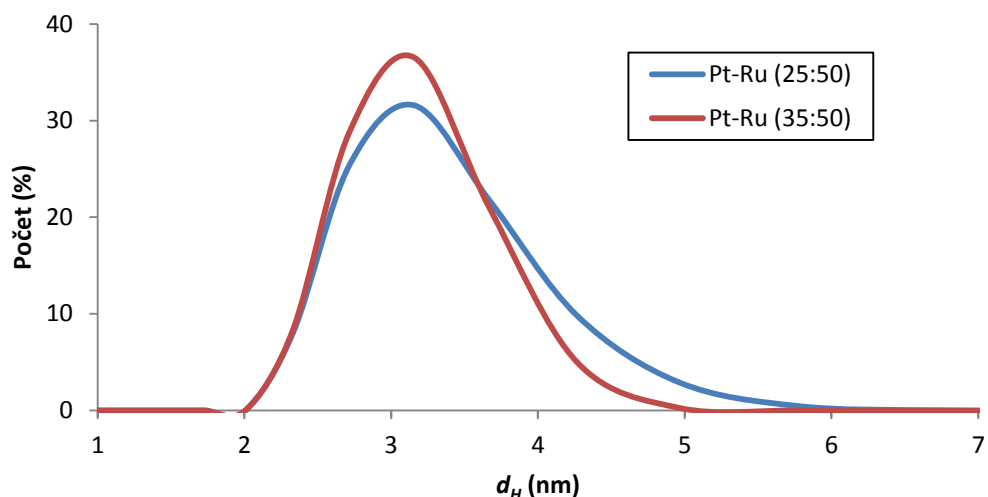
Na grafu si můžeme opět všimnout rozdělení do 2 velikostních frakcí. Tentokrát pro křivku USB 40 minut.

Pro každou křivku jsme opět odečetli střední hydrodynamické průměry \bar{d}_H (z hlavních frakcí), velikost pološířky a rozměry populace. Výsledky měření pro tato míchání uvádí *Tabulka 5*.

Tabulka 5: Odečtené střední hydrodynamické průměry \bar{d}_H agregátů očištěných nanočástic Pt+Ru mag, velikosti pološířky a rozměry populace pro 3 postupná míchání

Míchání	\bar{d}_H (nm)	<i>FWHM</i> (nm)	Populace (nm)
USH 8 min	87±8	52±5	(55-292)±8
USB 40 min	395±40	320±33	(185-4010)±40
USB 10 min	1790±170	1300±130	(840-4010)±170

V rámci posledního měření jsme změřili neočištěné nanočástice Pt+Ru mag v roztoku PPG1000 rozpuštěné pomocí etanolu pro 2 různé konfigurace naprašování Pt+Ru 25:50 W a Pt+Ru 35:50 W (*Obrázek 34*).



Obrázek 34: Velikostní distribuce nanočástic Pt+Ru mag v PPG1000

Pro každou křivku jsme opět dopočítali střední velikost částic $\overline{d_{NP}}$, velikost pološířky a rozměry populace (*Tabulka 6*).

Tabulka 6: Vypočítané střední velikosti hydrodynamických průměrů $\overline{d_H}$ neočištěných nanočástic Pt+Ru mag, velikosti pološířky a rozměry populace pro 2 různé vzorky

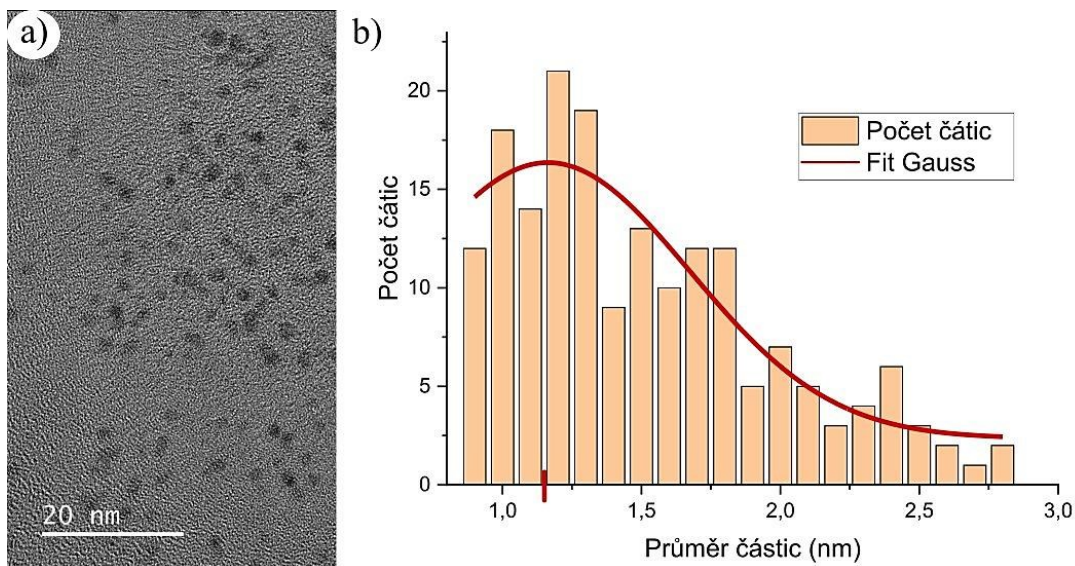
Vzorek	$\overline{d_H}$ (nm)	<i>FWHM</i> (nm)	Populace (nm)
Pt+Ru (25:50)	3,2±0,2	1,5±0,2	(2,0-5,0)±0,2
Pt+Ru (35:50)	3,2±0,2	1,7±0,3	(2,0-6,0)±0,3

Data z tabulky (*Tabulka 6*) ukazují, že oba vzorky mají stejnou střední velikost hydrodynamického průměru a rozměry populace nanočástic v obou vzorcích jsou v podstatě identické. To je očekávaný výsledek, protože viskozita substrátu i celkový výkon magnetronu jsou v obou případech prakticky stejné.

4.4 Charakterizace vzorků pomocí TEM

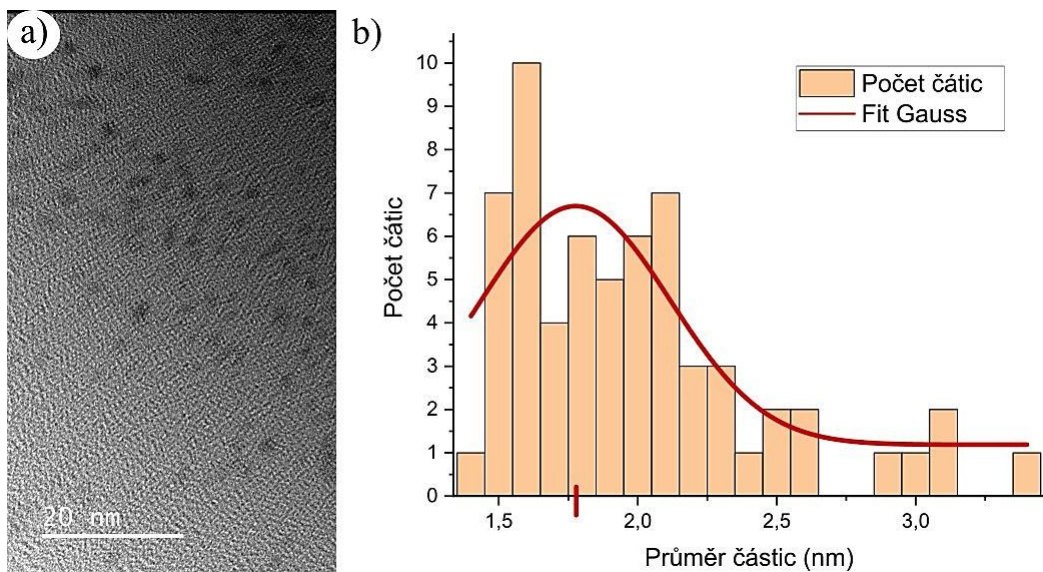
Pomocí transmisního elektronového mikroskopu jsme pořídili snímky nanočástic platiny neočištěných od substrátů PPG425, PPG1000 a PPG4000.

Pro tyto snímky jsme pomocí programu ImageJ změřili počet nanočástic v závislosti na jejich velikosti a proložili jsme tento graf Gaussovským fitem. Snímek z TEM pro PPG425 a rozpočítanou velikostní distribuci částic obsahuje *Obrázek 35*.



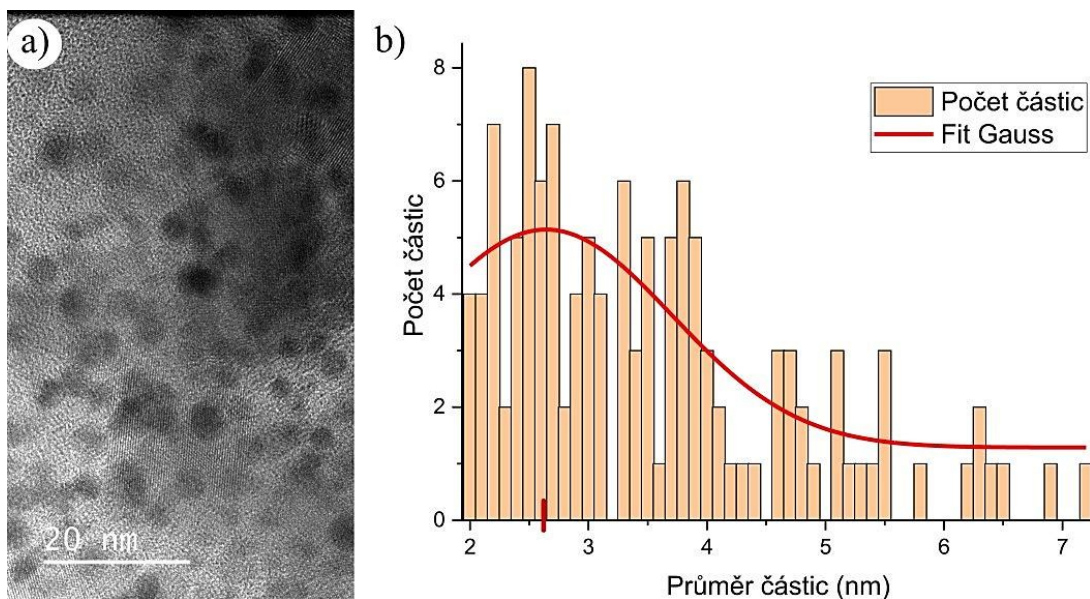
Obrázek 35: PPG425 (a) TEM snímek, (b) distribuce částic Pt s Gaussovským fitem

Snímek z TEM a graf distribuce částic Pt pro PPG1000 obsahuje [Obrázek 36](#).



Obrázek 36: PPG1000 (a) TEM snímek, (b) distribuce částic Pt s Gaussovským fitem

Fotografie z TEM pro substrát PPG4000 ukazovaly opticky větší nanočástice a zároveň i větší variabilitu jejich rozměrů ([Obrázek 37](#)).



Obrázek 37: PPG4000 (a) TEM snímek, (b) distribuce částic s Gaussovským fitem

Uvedenými výsledky měření jsou střední velikost nanočástic $\overline{d_{NP}}$, velikost pološířky a rozměry populace částic (*Tabulka 7*).

Tabulka 7: Vypočítané střední velikosti nanočástic $\overline{d_{NP}}$, velikosti pološířky a rozměry populace NČ platiny

Substrát	$\overline{d_{NP}}$ (nm)	<i>FWHM</i> (nm)	Populace (nm)
PPG425	1,2±0,2	1,2±0,3	(0,9-2,8)±0,3
PPG1000	1,8±0,2	0,8±0,3	(1,4-3,4)±0,3
PPG4000	2,6±0,2	2,5±0,8	(2,0-7,2)±0,8

Nejmenší střední velikost nanočástic Pt má opět substrát PPG425. Největší střední velikost nanočástic Pt má pak substrát PPG4000.

PPG4000 vykazuje největší variabilitu velikosti populace NČ a má i největší střední pološířku.

4.5 Diskuse morfologie připravených nanočástic

V sekcích 4.3 a 4.4 jsme zkoumali velikost připravených nanočástic pomocí metod DLS a TEM. Data z obou těchto metod je vhodné porovnat.

Střední hydrodynamické průměry částic vyšly větší v rámci měření DLS, než vyšly střední velikosti částic při analýze snímků z TEM. To je v souladu s tím, že rozměry hydrodynamických průměrů jsou vždy větší než rozměry jednotlivých nanočástic. Výhodou měření DLS ale je, že poskytuje větší statistickou informaci, než TEM. Další informace o vzorku by poskytlo využití metody malouhlového rozptylu rentgenového záření (angl. Small Angle X-ray Scattering, SAXS), která nebyla v rámci současné práce použita.

Měření DLS a TEM se shodují v tendenci, že pro větší molekulární hmotnost substrátu (a tedy i větší viskozitu) narůstají částice do větších rozměrů.

Pokud částice očistíme od substrátu PPG, dochází k jejich koagulaci. Oproti neočištěným nanočásticím, které mají střední velikost okolo 2 nanometrů, tak dojde k jejich shluknutí až do struktur, které mohou mít hydrodynamický průměr přes 1 μm .

Koagulace nanočástic je častým, známým a popsáním fenoménem ([16], str. 18-19). Ukázali jsme, že ultrazvukovým mícháním můžeme tyto koagulované struktury dispergovat a zmenšit tak velikost jejich hydrodynamických průměrů až pod 100 nm.

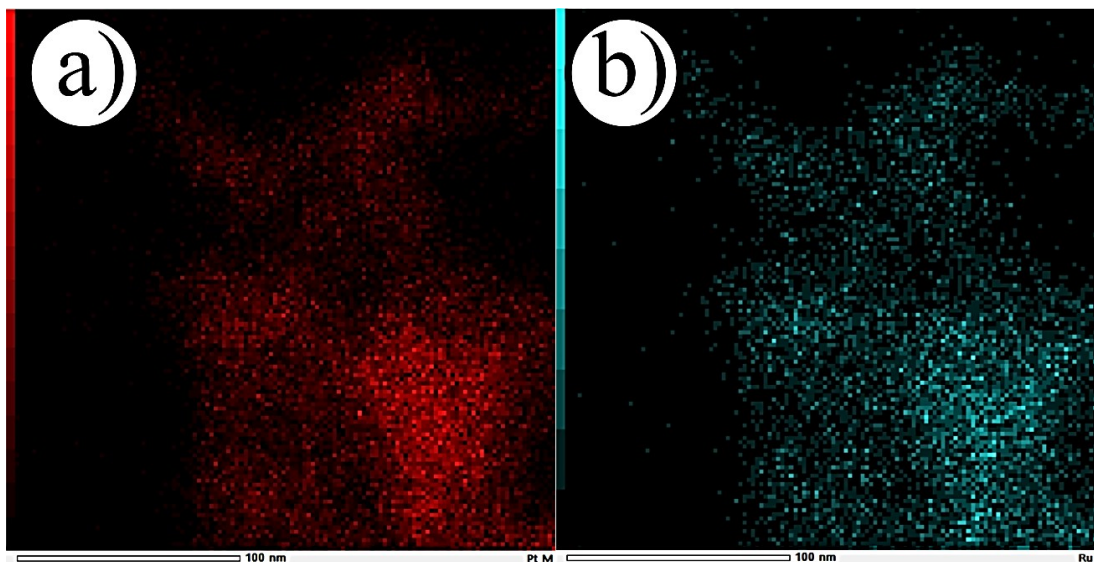
Na grafech z měření DLS pro očištěné NČ platiny a platiny-ruthenia lze pozorovat, že toto mechanické zmenšování hydrodynamických průměrů někdy prochází přes 2 velikostní frakce. Jinak je populace takto vzniklých částic homogenní. Oba vzorky vykazují stejnou tendenci zmenšování rozměrů po míchání ultrazvukem.

Pro neočištěné vzorky slitin Pt-Ru vzniklých při lehce pozměněných poměrech naprašování (25:50 W a 35:50 W) a stejných ostatních parametrech naprašování, bylo zjištěno, že malá změna v parametrech vede k podobným distribucím částic. Střední hydrodynamický průměr nanočástic nám pak v obou případech vyšel shodně jako $\overline{d_H} = 3,2 \pm 0,2$ nm. To ukazuje, že tato metoda vytváření částic je reprodukovatelná i pro atomární slitiny.

Ukázalo se, že vytvořené nanočástice platiny jsou opravdu malé, menší než 2 nm, což vysvětluje, že jejich katalytická aktivita je tímto snížena oproti odpovídajícím komerčně dostupným nanočásticím (což je v souladu s měřeními pro podobně připravené platinové nanočástice v PEG600 [32]).

4.6 Charakterizace vzorků pomocí EDX

Součástí přístroje JEOL 2200FS HRTEM je i EDX detektor, pomocí něhož jsme zkoumali chemické složení částic Pt+Ru (25:50) (*Obrázek 38*).



Obrázek 38: Měření EDX pro vzorek Pt+Ru a) mapa Pt, b) mapa Ru

Na obrázku vidíme, že částice nevytvářejí separované jednoprvkové koaguláty, ale naopak se mapy prostorového rozložení prvků platiny a ruthenia překrývají.

To dokazuje, že v souladu s očekáváním se pomocí simultánního magnetronového naprašování opravdu dá vytvořit nanočásticová slitina kovů platiny a ruthenia.

Závěr

Závěrem shrneme výsledky dosažené v této práci. Úspěšně jsme připravili nanočástice platiny a platino-rutheniové slitiny na kapalném oligomerním substrátu polypropylenglykolu pomocí techniky magnetronového naprašování. Nanočástice byly odděleny od kapalného substrátu dialýzou ve vodě při pokojové teplotě.

Elektrochemická aktivita získaných nanočástic v reakcích oxidace/produkce vodíku byla změřena pomocí techniky rotační diskové elektrody v alkalickém prostředí a byla srovnatelná s komerčně dostupnými protějšky.

Variováním molekulové hmotnosti oligomerního substrátu můžeme kontrolovat morfologii výsledných nanočástic. Použitím oligomerů s molekulovými hmotnostmi 425, 1000 a 4000 se podařilo připravit nanočástice s různými průměrnými velikostmi a různými velikostmi populace. Tento závěr byl potvrzen daty z transmisní elektronové mikroskopie, pro PPG425: $\overline{d_{NP}} = 1,2 \pm 0,2$ nm s rozměry populace $(0,9 - 2,8) \pm 0,3$ nm, pro PPG1000: $\overline{d_{NP}} = 1,8 \pm 0,2$ nm s rozměry populace $(1,4 - 3,4) \pm 0,3$ nm a konečně pro PPG4000: $\overline{d_{NP}} = 2,6 \pm 0,2$ nm s rozměry populace $(2,0 - 7,2) \pm 0,8$ nm.

Morfologická měření provedená technikou dynamického rozptylu světla ukázala mírně větší hydrodynamické průměry nanočástic, nicméně kvalitativně srovnatelné výsledky. Mezi všemi studovanými kapalnými substráty prokázal polypropylenglykol s molekulovou hmotností 1000 optimální použitelnost pro magnetronové naprašování díky své nízké tendenci k odpařování, ve srovnání s látkami s nižší molekulovou hmotností, a dále pro optimální velikost připravených nanočástic a možnost jejich snadného očištění od substrátu ve vodě.

Celkově bylo prokázáno, že magnetronové naprašování kovů platinové skupiny na polypropylenglykol je funkční metodou pro přípravu nanočástic.

Seznam použité literatury

- [1] Council of the European Union, European Commission, *Climate change and international security – Paper from the High Representative and the European Commission to the European Council*, Publications Office, 2008, ISBN 978-92-824-2334-9 Dostupné z: <https://data.europa.eu/doi/10.2860/50106> [cit. 2024-04-12].
- [2] BUMA, B., GORDON, D.R., KLEISNER, K.M. *et al.* *Expert review of the science underlying nature-based climate solutions*. *Nature Climate Change* **14**, 402–406 (2024). Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41558-024-01960-0> [cit. 2024-04-18].
- [3] *Monthly global surface air temperature*. Online. In: Copernicus Climate Change Service. 2024. Dostupné z: https://climate.copernicus.eu/sites/default/files/custom-uploads/Global%20Climate%20Highlights%202023/Final%20Report/fig1_GC_H2023_surface_temperature_monthly_global_anomalies_stacked_1940-2023.pdf. [cit. 2024-04-12].
- [4] *Monthly global mean atmospheric CO₂*. Online. In: Copernicus Climate Change Service. 2024. Dostupné z: https://climate.copernicus.eu/sites/default/files/custom-uploads/Global%20Climate%20Highlights%202023/Final%20Report/fig12a_GCH2023_GHG_CO2_concentrations.png. [cit. 2024-04-12].
- [5] *Monthly global mean atmospheric CH₄*. Online. In: Copernicus Climate Change Service. 2024. Dostupné z: https://climate.copernicus.eu/sites/default/files/custom-uploads/Global%20Climate%20Highlights%202023/Final%20Report/fig12b_GCH2023_GHG_CH4_concentrations.png. [cit. 2024-04-12].
- [6] EDENHOFER, Ottmar. *Climate change 2014: mitigation of climate change : Working Group III contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. New York, NY: Cambridge University Press, 2014. ISBN 978-1-107-05821-7. Dostupné z: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ipcc_wg3_ar5_full.pdf [cit. 2024-04-18].
- [7] VIELSTICH, W. (2010). *Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to carnot cycles*. In *Handbook of Fuel Cells* (eds W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger and H. Yokokawa). <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f101004> [cit. 2024-04-18].
- [8] YUE, Meiling; LAMBERT, Hugo; PAHON, Elodie; ROCHE, Robin; JEMEI, Samir *et al.* *Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges*. Online. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021, roč. 146. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111180>. [cit. 2024-05-01].

- [9] EL-SHAFIE, Mostafa. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. Online. *Results in Engineering*. 2023, roč. 20. ISSN 25901230. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101426>. [cit. 2024-05-01].
- [10] RAHIM MALIK, Fawad; YUAN, Hai-Bo; MORAN, James C. a TIPPAYAWONG, Nakorn. *Overview of hydrogen production technologies for fuel cell utilization*. Online. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2023, roč. 43. ISSN 22150986. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2023.101452>. [cit. 2024-05-01].
- [11] WEBER, A.; DARLING, R.; MEYERS, J. a NEWMAN, J. (2010). *Mass transfer at two-phase and three-phase interfaces*. In Handbook of Fuel Cells (eds W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger and H. Yokokawa). <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f102006> [cit. 2024-04-18].
- [12] MACAULEY, Natalia; PAPADIAS, Dennis D.; FAIRWEATHER, Joseph; SPERNJAK, Dusan; LANGLOIS, David a kol. *Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests*. Online. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018, roč. 165, č. 6, s. F3148-F3160. ISSN 0013-4651. Dostupné z: <https://doi.org/10.1149/2.0061806jes>. [cit. 2024-04-18].
- [13] HAMNETT, A. (2010). *Introduction to fuel-cell types*. In Handbook of Fuel Cells (eds W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger and H. Yokokawa). <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f101005m> [cit. 2024-04-18].
- [14] DURST, Julien; SIMON, Christoph; SIEBEL, Armin; RHEINLÄNDER, Philipp Jan; SCHULER, Tobias et al. (Invited) *Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction (HOR/HER) on Pt Electrodes in Acid vs. Alkaline Electrolytes: Mechanism, Activity and Particle Size Effects*. Online. *ECS Transactions*. 2014, roč. 64, č. 3, s. 1069-1080. ISSN 1938-5862. Dostupné z: <https://doi.org/10.1149/06403.1069ecst>. [cit. 2024-05-01].
- [15] ROTH, C.; PAPWORTH, A.J.; HUSSAIN, I.; NICHOLS, R.J. a SCHIFFRIN, D.J. *A Pt/Ru nanoparticulate system to study the bifunctional mechanism of electrocatalysis*. Online. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005, roč. 581, č. 1, s. 79-85. ISSN 15726657. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.04.014>. [cit. 2024-05-03].
- [16] SERGIEVSKAYA, Anastasiya; CHAUVIN, Adrien a KONSTANTINIDIS, Stephanos. *Sputtering onto liquids: a critical review*. Online. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2022, roč. 13, s. 10-53. ISSN 2190-4286. Dostupné z: <https://doi.org/10.3762/bjnano.13.2>. [cit. 2024-04-27].
- [17] DHAND, C.; DWIVEDI, N.; LOH, X. J.; JIE YING, A. N.; VERMA, N. K.; BEUERMAN, R. W.; LAKSHMINARAYANAN, R. a RAMAKRISHNA, S. (2015). *Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview*. *RSC Advances*, 5(127), 105003–105037. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c5ra19388e> [cit. 2024-04-18].
- [18] SANDERSON, Paul; DELGADO-SABORIT, Juana Maria a HARRISON, Roy M. *A review of chemical and physical characterisation of atmospheric*

- metallic nanoparticles*. Online. *Atmospheric Environment*. 2014, roč. 94, s. 353-365. ISSN 13522310. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.023>. [cit. 2024-04-27].
- [19] SIGMUND, Peter. *Recollections of fifty years with sputtering*. Online. *Thin Solid Films*. 2012, roč. 520, č. 19, s. 6031-6049. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.003>. [cit. 2024-04-27].
- [20] *Handbook of electrochemistry*. Editor Cynthia G. ZOSKI. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-51958-0.
- [21] SHIH, Arthur J.; MONTEIRO, Mariana C. O.; DATTILA, Federico; PAVESI, Davide; PHILIPS, Matthew et al. *Water electrolysis*. Online. *Nature Reviews Methods Primers*. 2022, roč. 2, č. 1. ISSN 2662-8449. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00164-0>. [cit. 2024-04-27].
- [22] SHINAGAWA, Tatsuya; GARCIA-ESPARZA, Angel T. a TAKANABE, Kazuhiro. *Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion*. Online. *Scientific Reports*. 2015, roč. 5, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/srep13801>. [cit. 2024-05-02].
- [23] STETEFELD, Jörg; MCKENNA, Sean A. a PATEL, Trushar R. *Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences*. Online. *Biophysical Reviews*. 2016, roč. 8, č. 4, s. 409-427. ISSN 1867-2450. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s12551-016-0218-6>. [cit. 2024-04-27].
- [24] Malvern (2014) *Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes*. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com>. [cit. 2024-04-11].
- [25] EGERTON, Ray F. *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York: Springer, 2008. ISBN 978-0-387-25800-3.
- [26] *Vlastnosti mikroskopu SUPRA 40 VP*. Online. Nanoeva. Dostupné z: <https://www.nanoeva.de/en/services/rasterelektronenmikroskopie>. [cit. 2024-04-28].
- [27] MAYRHOFER, K. J. J.; WIBERG, G. K. H. a ARENZ, M. *Impact of Glass Corrosion on the Electrocatalysis on Pt Electrodes in Alkaline Electrolyte*. Online. *Journal of The Electrochemical Society*. 2008, roč. 155, č. 1. ISSN 00134651. Dostupné z: <https://doi.org/10.1149/1.2800752>. [cit. 2024-04-27].
- [28] WAGNER, Herman L., *The Mark–Houwink–Sakurada Equation for the Viscosity of Atactic Polystyrene*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **14**, 1101 (1985); Epub 2009 Oct 15, Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c5ra19388e> [cit. 2024-04-27]
- [29] De LUNA, Mark M.; GUPTA, Malancha; *Effects of surface tension and viscosity on gold and silver sputtered onto liquid substrates*. *Appl. Phys. Lett.* 14 May 2018; 112 (20): 201605. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.5026513> [cit. 2024-04-27]
- [30] ISHIDA, Yohei; UDAGAWA, Satoshi a YONEZAWA, Tetsu. *Growth of sputtered silver nanoparticles on a liquid mercaptan matrix with controlled viscosity and sputter rate*. Online. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical*

- and Engineering Aspects. 2016, roč. 498, s. 106-111. ISSN 09277757. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.044>. [cit. 2024-04-27].
- [31] LEDEZMA-YANEZ, Isis; WALLACE, W. David Z.; SEBASTIÁN-PASCUAL, Paula; CLIMENT, Victor; FELIU, Juan M. et al. *Interfacial water reorganization as a pH-dependent descriptor of the hydrogen evolution rate on platinum electrodes*. Online. *Nature Energy*. 2017, roč. 2, č. 4. ISSN 2058-7546. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.31>. [cit. 2024-05-01].
- [32] CHA, In Young; AHN, Minjeh; YOO, Sung Jong a SUNG, Yung-Eun. *Facile synthesis of carbon supported metal nanoparticles via sputtering onto a liquid substrate and their electrochemical application*. Online. *RSC Advances*. 2014, roč. 4, č. 73. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/C4RA05213G>. [cit. 2024-04-27].
- [33] SHINAGAWA, Tatsuya; GARCIA-ESPARZA, Angel T. a TAKANABE, Kazuhiro. *Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion*. Online. *Scientific Reports*. 2015, roč. 5, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/srep13801>. [cit. 2024-05-02].

Seznam tabulek

<i>Tabulka 1: Vypočítané hodnoty Tafelových sklonů a hustot výměnných proudů j_0 pro Tafelovu variantu RDS.....</i>	<i>35</i>
<i>Tabulka 2: Vypočítané hodnoty Tafelových sklonů a hustot výměnných proudů j_0 pro Heyrovského / Volmerovy kroky RDS.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabulka 3: Vypočítané střední hydrodynamické průměry d_H neočištěných nanočástic Pt, velikosti pološířky a rozměry populace pro 3 různé substráty PPG..</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 4 Odečtené střední hydrodynamické průměry d_H agregátů očištěných nanočástic Pt, velikosti pološířky a rozměry populace pro 3 postupná míchání.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabulka 5: Odečtené střední hydrodynamické průměry d_H agregátů očištěných nanočástic Pt+Ru mag, velikosti pološířky a rozměry populace pro 3 postupná míchání.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabulka 6: Vypočítané střední velikosti hydrodynamických průměrů d_H neočištěných nanočástic Pt+Ru mag, velikosti pološířky a rozměry populace pro 2 různé vzorky</i>	<i>41</i>
<i>Tabulka 7: Vypočítané střední velikosti nanočástic dNP, velikosti pološířky a rozměry populace NČ platiny</i>	<i>43</i>

Seznam použitých zkratk

- *DLS* – Dynamic Light Scattering, česky dynamický rozptyl světla
- *EDX* – Energy Dispersive X-ray spectroscopy, česky energeticky dispersní rentgenová spektroskopie
- *FWHM* – Full Width Half Maximum, pološířka
- *HER* – Hydrogen Evolution Reaction, vodík produkující reakce
- *HOR* – Hydrogen Oxidation Reaction, vodík oxidující reakce
- *IPA* – izopropylalkohol
- *NČ* – nanočástice
- *NP* – Nanoparticles, nanočástice
- *OER* – Oxygen Evolution Reaction, kyslík produkující reakce
- *ORR* – Hydrogen Oxidation Reaction, kyslík redukující reakce
- *PEG* – polyetylenglykol
- *PGM* – Platinum Group Metals, kovy platinové skupiny
- *PPG* – polypropylenglykol
- *RDE* – Rotating Disc Electrode, česky rotační disková elektroda
- *RDS* – Rate determining step, rychlost určující krok pro elektrochemickou reakci
- *SAXS* – Small Angle X-ray Scattering, česky metoda malouhlového rozptylu rentgenového záření
- *SEM* – Skenovací Elektronový Mikroskop
- *SHE* – Standard Hydrogen Electrode
- *SoL* – Sputtering on Liquid, magnetronové naprašování na kapalný substrát
- *TEM* – Transmisní Elektronový Mikroskop
- *USB* – Ultra Sound Base
- *USH* – Ultra Sound Horn

Seznam obrázků

<i>Obrázek 1: Porovnání měsíčních tepelných anomálií v průběhu let 1940-2023 oproti tepelnému průměru z období 1991-2020, přejato z [3]</i>	1
<i>Obrázek 2: Schéma využití vodíku pro distribuci energie od elektráren ke spotřebitelům</i>	3
<i>Obrázek 3: Alkalický vodíkový palivový článek</i>	4
<i>Obrázek 4: Experimentální sopečný graf pro HER, přejato z [14]</i>	4
<i>Obrázek 5: Charakterizace magnetronového naprašování z hlediska metod syntézy nanočástic</i>	7
<i>Obrázek 6: Porovnání vědeckých publikací o SoL (a) z hlediska použitého kapalného substrátu, (b) z hlediska materiálu terče; přejato z ([16], str. 25)</i>	8
<i>Obrázek 7: Princip magnetronového naprašování Pt</i>	9
<i>Obrázek 8: (a) Vznik magnetronového plazmatu, (b) Princip vyrážení atomů Pt z povrchu terče</i>	10
<i>Obrázek 9: Předpokládaný růst nanočástic Pt při použití kapalného substrátu</i>	10
<i>Obrázek 10: Metoda dvojitého naprašování (Pt+Ru)</i>	12
<i>Obrázek 11: Schematické znázornění fungování RDE</i>	12
<i>Obrázek 12: HER, HOR a rovnovážné napětí E_{eq}</i>	16
<i>Obrázek 13: Princip fungování DLS</i>	17
<i>Obrázek 14: Vliv velikosti částic na tvar interferenčního signálu</i>	18
<i>Obrázek 15: Porovnání korelačních funkcí pro částice s různou velikostí</i>	19
<i>Obrázek 16: Nanočástice a její hydrodynamický průměr d_H</i>	21
<i>Obrázek 17: Princip fungování TEM</i>	22
<i>Obrázek 18: Princip fungování EDX</i>	24
<i>Obrázek 19: Emitační oblasti ve vzorku</i>	24
<i>Obrázek 20: Naprašování platiny v magnetronu</i>	25
<i>Obrázek 21: Vzorek PPG1000 před a po naprašování platiny</i>	26
<i>Obrázek 22: Vzorek PPG4000 po naprašování platiny</i>	27
<i>Obrázek 23: Uspořádání magnetronu pro současné naprašování Pt a Ru (25:50 W)</i>	27
<i>Obrázek 24: Čištění vzorku magnetickým mícháním v roztoku</i>	28
<i>Obrázek 25: Experimentální zapojení RDE</i>	30
<i>Obrázek 26: Znázornění rozdílného růstu nanočástic v PPG1000 a PPG4000, přejato a upraveno z ([16], str. 30)</i>	32
<i>Obrázek 27: Schéma vlivu molekulární hmotnosti PPG na výsledný produkt</i>	33
<i>Obrázek 28: Zvolené oblasti intervalů přepětí pro lineární regresi v HOR a HER větví pro Tafelovu variantu RDS</i>	34
<i>Obrázek 29: Lineární fity pro Pt Black v oblasti HOR a HER se zvýrazněnými hodnotami průsečíků pro Tafelovu variantu RDS</i>	34
<i>Obrázek 30: Levichova analýza</i>	37
<i>Obrázek 31: Velikostní distribuce nanočástic Pt v PPG425, v PPG1000 a v PPG4000</i>	38
<i>Obrázek 32: Velikostní distribuce ultrazvukem promíchaných očištěných koagulovaných částic Pt</i>	39
<i>Obrázek 33: Velikostní distribuce ultrazvukem promíchaných očištěných koagulovaných částic Pt+Ru mag</i>	40
<i>Obrázek 34: Velikostní distribuce nanočástic Pt+Ru mag v PPG1000</i>	41
<i>Obrázek 35: PPG425 (a) TEM snímek, (b) distribuce částic Pt s Gaussovským fitem</i>	42

<i>Obrázek 36: PPG1000 (a) TEM snímek, (b) distribuce částic Pt s Gaussovským fitem</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 37: PPG4000 (a) TEM snímek, (b) distribuce částic s Gaussovským fitem</i>	<i>43</i>
<i>Obrázek 38: Měření EDX pro vzorek Pt+Ru a) mapa Pt, b) mapa Ru</i>	<i>45</i>